

Patrícia Alexandra Araújo Pereira

## **ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DE TINTAS DE INSTRUMENTOS MANUAIS DE ESCRITA POR ESPETROSCOPIA DE RAMAN**

Dissertação de Candidatura ao grau de Mestre em Medicina Legal submetida ao Instituto de Ciências Biomédicas de Abel Salazar da Universidade do Porto.

Orientador – Mestre Ana Cristina Malato Monteiro de Almeida Assis

Categoria – Chefe do Setor de Físico - Química

Afiliação – Laboratório de Polícia Científica da Polícia Judiciária

Co-orientador – Doutora Maria José Carneiro de Sousa Pinto da Costa

Categoria – Professor Associado Convidado

Afiliação – Instituto de Ciências Biomédicas Abel Salazar da Universidade do Porto.



## **Agradecimentos**

É, seguramente, insuficiente o espaço dedicado a esta secção para agradecer a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para que fosse possível chegar ao fim de mais uma etapa da minha formação académica e pessoal.

Desta forma, deixo a todos vós algumas palavras de um sentido e profundo agradecimento.

À Mestre Ana Cristina Assis, Chefe do Setor de Físico - Química do Laboratório de Polícia Científica da Polícia Judiciária, agradeço pelo apoio, orientação, ensinamentos, pela palavra amiga, disponibilidade e compreensão desde o primeiro momento que aceitou abraçar este desafio.

À Doutora Maria José Pinto da Costa, Diretora do Mestrado em Medicina Legal do Instituto de Ciências Biomédicas de Abel Salazar da Universidade do Porto, agradeço o privilégio que tive em frequentar este Mestrado que muito contribuiu para o enriquecimento da minha formação académica e pessoal. Uma palavra de gratidão pelos ensinamentos transmitidos e por estar sempre prontamente disponível.

Ao Doutor Carlos Farinha, Diretor do Laboratório de Polícia Científica da Polícia Judiciária, o meu sincero agradecimento pela oportunidade que me foi concedida para realizar este estágio no Laboratório de Polícia Científica.

À Professora Doutora Corália Vicente, Professor Catedrático do Instituto de Ciências Biomédicas de Abel Salazar da Universidade do Porto, e ao Professor Doutor Luís Ruivo Domingues, agradeço a total disponibilidade e colaboração neste projeto. Muito obrigada pela amabilidade e o tempo dedicado a este desafio.

À Professora Doutora Alexandra Guedes, Professora Auxiliar Convidada da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, agradeço a ajuda que me deu, a disponibilidade e a amabilidade que teve desde o primeiro momento.

À Dr.<sup>a</sup> Carina Fernandes e à Dr.<sup>a</sup> Judite Nunes, peritas do Núcleo de Ciências Forenses, Muito obrigada por toda compreensão, disponibilidade e amizade, manifestadas ao longo deste ano. Agradeço o tempo que me concederam para realizar este projeto, a ajuda e os estímulos nas alturas de desânimo.

À Dr.<sup>a</sup> Cláudia Sampaio do Núcleo de Ciências Forenses, Muito obrigada por todo apoio, amizade, compreensão e ajuda, prestadas ao longo deste ano. Obrigada pelas opiniões dadas, que muito contribuíram para a realização deste projeto.

À Dona Graça e aos restantes elementos do Laboratório de Polícia Científica da Polícia Judiciária que se cruzaram no meu percurso, agradeço a hospitalidade.

À Raquel, à Vanessa, ao Pedro, à Márcia, à Maria e aos restantes colegas do Mestrado, não podia deixar de dar uma palavra de agradecimento pelo apoio, amizade e dizer que foi um prazer fazer parte desta turma nos dois anos.

Ao Luís, um agradecimento especial pelo apoio, paciência e carinho diários, pelas palavras de força e confiança, em todos os momentos. Por tudo, a minha sincera e profunda gratidão.

À minha Mãe, muito obrigada por acreditares em mim e me proporcionares condições para levar em frente todos os projetos. Obrigada por todos os ensinamentos de vida, pelo apoio e por estares sempre lá...

Ao meu Irmão, obrigada pelas palavras de força e confiança.

A ti ...que já cá não estás, mas que continuas a iluminar o meu caminho, agradeço-te por tudo o que fizeste por mim. Sei que estás orgulhoso de mim e é com enorme saudade e com amor eterno que te deixo estas, poucas, palavras de gratidão.

# Índice

Agradecimentos .....	ii
Índice .....	iv
Índice de Figuras.....	viii
Índice de Tabelas.....	xii
Lista de Abreviaturas.....	xvi
Resumo.....	xviii
Abstract.....	xx
<b>1. Introdução.....</b>	<b>2</b>
1.1. O Laboratório da Polícia Científica.....	2
1.2. A análise de documentos.....	4
1.3. Enquadramento legal.....	5
1.4. Enquadramento histórico .....	5
1.5. Tipos de instrumentos manuais de escrita .....	7
1.5.1. Esferográficas .....	8
1.5.1.1. Características físicas das esferográficas.....	9
1.5.2. Canetas de tinta líquida.....	10
1.5.2.1. Canetas rollerball .....	10
1.5.2.1.1. Características físicas das canetas rollerball .....	10
1.5.2.2. Canetas de tinta de gel.....	11
1.5.2.2.1. Características físicas das canetas de tinta de gel .....	11
1.6. A Tinta dos instrumentos manuais de escrita .....	12
1.6.1. Composição química genérica das tintas .....	13
1.6.2. Componentes major das tintas dos instrumentos manuais de escrita em estudo.....	16
1.6.2.1. A tinta das esferográficas .....	16
1.6.2.2. A Tinta das canetas de gel e rollerball .....	17



1.7. Revisão bibliográfica .....	18
1.8. Objetivo do trabalho.....	21
<b>2. Materiais e Métodos .....</b>	<b>22</b>
2.1. Amostras analisadas.....	22
2.1.1. Procedimento experimental para a análise das amostras em estudo .....	27
2.2. Método utilizado.....	32
2.2.1. Espectroscopia de Raman.....	32
2.2.1.1. A dispersão Raman.....	33
2.2.1.2. Vibrações Moleculares .....	34
2.2.1.3. Componentes major do espectrómetro de Raman .....	37
<b>3. Resultados e Discussão .....</b>	<b>38</b>
3.1. Caracterização das tintas dos instrumentos manuais de escrita em estudo ....	38
3.2. Agrupamento das amostras de tinta dos instrumentos manuais de escrita ....	39
3.2.1. Agrupamento das amostras por comparação direta.....	39
3.2.2. Agrupamento das amostras em estudo recorrendo à Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA).....	42
3.3. Caracterização Química das Tintas dos Instrumentos Manuais de Escrita em estudo .....	55
<b>4. Conclusão e Perspetivas Futuras .....</b>	<b>60</b>
<b>5. Bibliografia .....</b>	<b>64</b>
5.1. Bibliografia de imagens.....	68
<b>6. Anexos .....</b>	<b>70</b>





## Índice de Figuras

<b>Figura 1.1.</b> - Documentos que surgem frequentemente para análise pericial no LPC. Imagens gentilmente cedidas por <sup>[i]</sup> .	3
<b>Figura 1.2.</b> - ilustração dos primeiros suportes utilizados para a escrita, identificando-se o osso (A), a pedra (B), a madeira (C), o papiro (D) e o pergaminho (E). Imagens gentilmente cedidas por <sup>[ii]</sup> .	6
<b>Figura 1.3.</b> - Esferográfica e ampliação da respetiva esfera giratória. Adaptado de <sup>[iii]</sup> .	9
<b>Figura 1.4.</b> - Caneta de tinta líquida (rollerball) e ampliação da respetiva esfera giratória.	10
<b>Figura 1.5.</b> - Caneta de tinta líquida (gel) e ampliação da respetiva esfera giratória.	11
<b>Figura 1.6.</b> - Fórmulas de estrutura de alguns corantes e pigmentos empregues nas tintas de instrumentos manuais de escrita, identificando-se o Azul vitória (A), a Rodamina 6G (B) e Ftalocianina de cobre azul (C).	14
<b>Figura 1.7.</b> - Fórmulas de estrutura de alguns solventes utilizados na produção das tintas de instrumentos manuais de escrita, identificando-se o 2 - Fenoxietanol (A), o Etanol (B) e o Álcool benzílico (C).	15
<b>Figura 1.8.</b> - Percentagens de estudos realizados e publicados na literatura nos últimos anos, no âmbito da análise forense de documentos. Adaptado de <sup>[36]</sup> .	19
<b>Figura 2.1.</b> - Equipamento Comparador Espectral Raman Foram 685 – 2, usado para aquisição dos espectros de Raman das amostras em estudo. Adaptado de <sup>[iii]</sup>	27
<b>Figura 2.2.</b> - Janela de aquisição de vídeo imagem, observando-se o ponto de laser na amostra.	28
<b>Figura 2.3.</b> - Observação do cristal de poliestireno, da objetiva e do laser, utilizados na aquisição do espectro de Raman do poliestireno.	28
<b>Figura 2.4.</b> - Janela principal do programa informático de aquisição de espectros, na qual se destaca o menu corresponde à definição dos parâmetros de aquisição.	29
<b>Figura 2.5.</b> - Observação do espectro de Raman obtido para o poliestireno, numa das calibrações efetuadas no presente trabalho.	29

- Figura 2.6.** - Observação da janela principal do programa informático de aquisição de espectros, destacando-se o menu utilizado para proceder à calibração. 30
- Figura 2.7.** - Janela do programa informático referente aos parâmetros de ajuste, que serviram de referência para validar as calibrações efetuadas. Adaptado de <sup>[IV]</sup> 30
- Figura 2.8.** - Observação de uma amostra em estudo (A), das pinças utilizadas para a fixação desta (B) e da folha A4 de linhas (C). 31
- Figura 2.9.** - Observação dos Espectros de Raman (E) obtidos para os 5 ensaios efetuados de uma amostra em estudo, e o respetivo Espectro Médio (E.M.). 32
- Figura 2.10.** - Diagrama de energia, identificando-se o fenómeno de dispersão Raman. Adaptado de <sup>[V]</sup> 33
- Figura 2.11.** - Modos vibracionais para uma molécula do grupo metileno (CH<sub>2</sub>). Adaptado de <sup>[46]</sup>. 35
- Figura 2.12.** - Esquema ilustrativo do sistema de instrumentação do espectrómetro de Raman. Adaptado de <sup>[10, 51]</sup>. 37
- Figura 3.1.** - Características espectrais da amostra BK4, ilustrando os espectros obtidos para os cinco ensaios (A), o instrumento manual de escrita (B) e o espectro médio (C) correspondentes. 38
- Figura 3.2.** - Características espectrais da amostra LB11, ilustrando os espectros obtidos para os cinco ensaios (A), o instrumento manual de escrita (B) e o espectro médio (C) correspondentes. 38
- Figura 3.3.** - Características espectrais da amostra LK81, ilustrando os espectros obtidos para os cinco ensaios (A), o instrumento manual de escrita (B) e o espectro médio (C) correspondentes. 39
- Figura 3.4.** - Identificação dos seis patamares nas amostras de esferográficas de cor preta, utilizados como variáveis na construção do dendograma correspondente. 43
- Figura 3.5.** - Identificação dos quinze patamares nas amostras de tinta líquida de cor azul, utilizados como variáveis na construção do dendograma correspondente. 44
- Figura 3.6.** - Identificação dos quatro patamares nas amostras de tinta líquida de cor preta, utilizados como variáveis na construção do dendograma correspondente. 44

**Figura 3.7.** - Dendograma correspondente às amostras de esferográfica de cor preta (BK), no qual se encontram representados dois grupos (I e II) e dois subgrupos (i e ii). 45

**Figura 3.8.** - Dendograma correspondente às amostras de caneta de tinta líquida de cor azul (LB), no qual se encontram representados três grupos (I a III) e seis subgrupos (i, ii e iii). 47

**Figura 3.9.** - Dendograma correspondente às amostras de caneta de tinta líquida de cor preta (LK), no qual se encontram representados três grupos (I a III) e dois subgrupos (i e ii). 50



## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1.1.</b> - Classificação das tintas dos instrumentos manuais de escrita em estudo e respetivo tipo de traçado.	13
<b>Tabela 2.1.</b> Número de amostras dos instrumentos manuais de escrita analisadas.	22
<b>Tabela 2.2.</b> - Informações relativas às amostras de esferográficas de cor preta (BK).	23
<b>Tabela 2.3.</b> - Informações relativas às amostras de tinta líquida de cor azul (LB).	25
<b>Tabela 2.4.</b> - Informações relativas às amostras de tinta líquida de cor preta (LK).	26
<b>Tabela 2.5.</b> - Frequências características de alguns grupos funcionais. <sup>[40]</sup>	36
<b>Tabela 3.1.</b> - Observação da semelhança entre os espectros médios das amostras BK3, BK4, BK38 e BK166, os quais foram incluídos no mesmo grupo.	40
<b>Tabela 3.2.</b> - Observação da semelhança entre os espectros médios das amostras LB1, LB11, LB21 e LB22, os quais foram incluídos no mesmo grupo.	40
<b>Tabela 3.3.</b> - Observação da semelhança entre os espectros médios das amostras LK1, LK11, LK21 e LK22, os quais foram incluídos no mesmo grupo.	41
<b>Tabela 3.4.</b> - Resumo do número de grupos formados e do número de amostras por grupo.	41
<b>Tabela 3.5.</b> - Formação dos grupos por análise de agrupamento hierárquico para as amostras de esferográfica (BK).	52
<b>Tabela 3.6.</b> - Formação dos grupos por análise de agrupamento hierárquico para as amostras de tinta líquida de cor azul (LB).	52
<b>Tabela 3.7.</b> - Formação dos grupos por análise de agrupamento hierárquico para as amostras de tinta líquida de cor preta (LK).	53
<b>Tabela 3.8.</b> - Identificação dos grupos funcionais nas amostras de esferográfica. <sup>[40, 53]</sup>	55
<b>Tabela 3.9.</b> - Identificação dos grupos funcionais nas amostras de tinta líquida de cor azul. <sup>[40, 53]</sup>	56
<b>Tabela 3.10.</b> - Identificação dos grupos funcionais nas amostras de tinta líquida de cor preta. <sup>[40, 53]</sup>	58

<b>Tabela A.1.</b> - Dados relativos à recolha de tinta de esferográficas de cor preta (BK).	72
<b>Tabela A.2.</b> - Dados relativos à recolha de tinta de canetas de tinta líquida (rollerball e gel) de cor azul (LB).	79
<b>Tabela A.3.</b> - Dados relativos à recolha de tinta de canetas de tinta líquida (rollerball e gel) de cor preta (LB).	84
<b>Tabela B.1.</b> - Características espectrais referentes aos 5 ensaios (A) das amostras de esferográficas de cor preta (B) e respetiva média (C).	88
<b>Tabela B.2.</b> - Características espectrais referentes aos 5 ensaios (A) das amostras de tinta líquida de cor azul (B) e respetiva média (C).	99
<b>Tabela B.3.</b> - Características espectrais referentes aos 5 ensaios (A) das amostras de tinta líquida de cor preta (B) e respetiva média (C).	103
<b>Tabela C.1.</b> - Formação dos restantes grupos para as amostras de esferográfica (BK), por comparação direta dos espectros. Para cada grupo encontra-se representado o espectro médio de cada amostra.	108
<b>Tabela C.2.</b> - Formação dos restantes grupos para as amostras de tinta líquida de cor azul (LB), por comparação direta dos espectros. Para cada grupo encontram-se representados os espectros médios de cada amostra.	112
<b>Tabela C.3.</b> - Formação dos restantes grupos para as amostras de tinta líquida de cor preta (LK), por comparação direta dos espectros. Para cada grupo encontram-se representados os espectros médios de cada amostra.	114
<b>Tabela D.1.</b> - Variáveis escolhidas para a construção do dendograma das amostras de esferográfica de cor preta (BK).	116
<b>Tabela D.2.</b> - Variáveis escolhidas para a construção do dendograma das amostras de tinta líquida de cor azul (LB).	117
<b>Tabela D.3.</b> - Variáveis escolhidas para a construção do dendograma das amostras de tinta líquida de cor preta (LK).	118
<b>Tabela E.1.</b> - Formação dos restantes grupos para as amostras de esferográfica (BK), por HCA. Para cada grupo encontra-se representado o espectro médio de cada amostra.	120

**Tabela E.2.** - Formação dos restantes grupos para as amostras de tinta líquida de cor azul (LB), por HCA. Para cada grupo encontra-se representado o espectro médio de cada amostra. 121

**Tabela E.3.** - Formação dos restantes grupos para as amostras de tinta líquida de cor preta (LK), por HCA. Para cada grupo encontra-se representado o espectro médio de cada amostra. 124





## Lista de Abreviaturas

a.C. - Antes de Cristo

Art. - Artigo

BK - Esferográfica de tinta preta (do inglês *Ballpoint pen Black ink*)

CCD – do inglês *Charge coupled device*

CP – Código Penal

CPP – Código de Processo Penal

E – Vetor da radiação do campo elétrico

FTIR - do inglês *Fourier Transform Infra Red*

HCA - Análise de agrupamento hierárquico (do inglês *Hierarchical Cluster Analysis*)

LB - Canetas de tinta líquida de cor azul (do inglês *Blue Liquid ink pen*)

LK - Canetas de tinta líquida de cor preta (do inglês *Black Liquid ink pen*)

LPC - Laboratório de Polícia Científica

nº - Número

PMT – do inglês *Photomultiplier Tubes*

Px, Py e PZ – Componentes de polarizabilidade

SERS – do inglês *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*

XRF - do inglês *X-ray Fluorescence*

$\alpha$  - Polarizabilidade



## Resumo

A análise de documentos, no âmbito das ciências forenses, tem como principal objetivo determinar a autenticidade e/ou a autoria de documentos, através da análise do suporte, da escrita manuscrita e impressa e das tintas.

O presente trabalho foi efetuado no Laboratório de Polícia Científica (LPC) e teve como principal objetivo a análise a caracterização de tintas de instrumentos manuais de escrita, utilizando a espectroscopia de Raman. Foram analisadas 89 amostras de dois tipos de tintas: tinta de esferográficas de cor preta e tinta líquida de canetas rollerball e gel, de cor azul e preta, provenientes de 24 marcas distintas.

As amostras em estudo foram analisadas e separadas em grupos, utilizando dois métodos: a comparação direta dos espectros, recorrendo à similaridade espectral, e a análise de agrupamento hierárquico (HCA). Foi ainda efetuada uma caracterização química, com o objetivo de identificar os principais grupos funcionais presentes nas amostras em estudo.

A comparação direta dos espectros permitiu a divisão das amostras de tinta de esferográfica de cor preta em 3 grupos e as de tinta líquida em 5 grupos. A aplicação da HCA conduziu à formação do mesmo número de grupos. No entanto, este método possibilitou a divisão adicional das amostras em subgrupos.

Face ao exposto, concluiu-se que o método de comparação direta dos espectros por similaridade espectral apresenta algumas limitações, dado o seu carácter subjetivo. Pelo contrário, a HCA revelou ser um método mais eficiente e de maior complexidade, uma vez que permitiu a formação de subgrupos. No que se refere à caracterização química, nas amostras de tinta de esferográfica os principais grupos funcionais identificados foram: compostos halogenados, derivados de ácidos carboxílicos, compostos azotados e cetonas. Nas amostras de tinta líquida identificaram-se compostos halogenados, compostos azotados, compostos aromáticos e ésteres, como os principais grupos funcionais.



## **Abstract**

Document Examination, within Forensic Sciences, aims to determine the authenticity and/or authorship of documents by analysing the writing surface, handwriting, mechanical writing and inks.

This study was carried out in the Forensic Science Laboratory of the Portuguese Criminal Police (LPC), and its main objective was the characterization of writing inks using Raman spectroscopy. For this purpose, 89 samples of two types of inks were analysed: black ballpoint pen paste and liquid inks, blue and black, from rollerball and gel pens, from 24 different brands.

The samples were analysed and grouped using two methods: direct comparison of the spectra, using spectral similarity, and the analysis of hierarchical clustering (HCA). Chemical characterization was also carried out, in order to identify the main functional groups present in the samples.

By using the direct comparison of the spectra, the samples of black ballpoint pen paste were divided into 3 groups and the liquid ink samples were divided into 5 groups. Applying the analysis of hierarchical clustering led to the same number of groups. However, this method allowed the samples to be further divided into subgroups.

Therefore, it is concluded that the method of direct comparison of the spectra, using spectral similarity, has some limitations due to its more subjective character. On the other hand, HCA was proved to be more efficient and a more complex method, as it led to the formation of subgroups. Regarding chemical characterization, the main functional groups identified in the samples of ballpoint pen paste were: halogen compounds, carboxylic acids, nitrogen compounds and ketones. In the samples of liquid ink, halogen compounds, nitrogen compounds, aromatic compounds and esters were the major functional groups present.



# 1. Introdução

As ciências forenses englobam um conjunto de disciplinas cujo objetivo consiste em auxiliar a justiça na obtenção de prova, utilizando uma metodologia científica. Distinguem-se diferentes campos de atuação nas ciências forenses, destacando-se a Medicina Legal, Química Forense, Biologia Forense, Toxicologia Forense, Balística, Lofoscopia, entre outras. <sup>[1]</sup>

Outra área de atuação das ciências forenses, não menos importante, consiste no estudo dos documentos, recorrendo a métodos científicos, no sentido de averiguar a veracidade ou falsidade dos documentos, bem como determinar a origem dos mesmos, como foram produzidos e a data da produção. <sup>[2]</sup>

No estudo dos documentos importa realçar a análise das tintas dos instrumentos manuais de escrita, pois é neste âmbito que se baseia o presente trabalho, desenvolvido no Laboratório de Polícia Científica da Polícia Judiciária.

## ***1.1. O Laboratório de Polícia Científica***

A Polícia Judiciária foi criada por D.Luís em 1867, outrora designada como Polícia Cívica, tinha como principal função ou responsabilidades desvendar os crimes, reunir provas para posterior apresentação em tribunal. Só mais tarde, precisamente em 1945 sobe o Decreto – Lei nº 35.042 de 20 de outubro, é criada a Polícia Judiciária tal como a conhecemos hoje. Tendo sido atribuídas como principais competências a investigação de crimes e descobrir os autores dos mesmos, proceder à instrução preparatória e a prevenção da criminalidade. <sup>[3]</sup>

O Laboratório de Polícia Científica é fundado sob “direção do Professor Alberto Ralho e a Escola Prática de Ciências Criminais”, decorria o ano de 1957. Ao longo de décadas as instalações da Polícia Judiciária foram sofrendo alterações, com o aparecimento de unidades orgânicas foi necessário efetuar diversas adaptações que se tornaram dispendiosas e disfuncionais. Como tal, surgiu a necessidade de fundar um novo edifício, sendo inaugurado a 11 de março de 2014. <sup>[3]</sup>

Ao LPC cabe a recolha, a pesquisa, o tratamento e registo de vestígios para posterior perícia, no âmbito das ciências forenses. Como tal, o LPC conta com áreas técnico científicas para a produção de prova, tais como Documentos, Química, Escrita Manual, Biologia, Física, Toxicologia, Lofoscopia e a Balística. A implementação de “novos tipos de perícia e desenvolver as existentes”, bem como emitir pareceres, são outras competências do LPC. <sup>[3]</sup>

A análise de um documento recorrendo a métodos científicos, tem como principal objetivo averiguar se o mesmo foi resultado de uma falsificação para posterior elaboração de prova para fins judiciais. Os métodos para falsificação de documentos, hoje em dia, são cada vez mais sofisticados, surge a necessidade de criar novas técnicas e métodos de análise, bem como dos elementos constantes nesses documentos. Ao LPC chegam frequentemente todo o tipo de documentos para análise pericial, tais como contratos, cartas anónimas, cheques, livranças, passaportes, Bilhetes de Identidade/Cartão de Cidadão, receitas médicas, entre muitos outros (Figura 1.1).



**Figura 1.1.** Documentos que surgem frequentemente para análise pericial no LPC.

Imagens gentilmente cedidas por [1].

Das principais análises efetuadas no LPC na área dos documentos, salientam-se a análise do suporte, as tintas dos instrumentos manuais de escrita, a determinação da sequência cronológica da aposição de escrita em documentos, datação absoluta ou relativa, entre outras.

Neste contexto, a enorme evolução que esta área sofreu ao longo dos anos tornou-se de extrema importância, uma vez que o perito dispunha somente de uma lupa e pouco mais, para passar a usufruir de equipamentos com enorme valor para a análise forense de documentos. Assim, destacam-se alguns equipamentos e técnicas que atualmente se tornaram rotina no laboratório e dos quais o LPC dispõe para análise de documentos suspeitos, tais como o VSC, Comparador Espectral de Raman – FORAM 685-2, Cromatografia em Camada Fina de Alta Resolução, Microespectrofotometria, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR, entre outras. Tal



como noutra ciência, escolher o método e as técnicas adequadas à resolução do problema em causa é importante, pois pode permitir determinar a autenticidade ou falsidade de documentos, bem como determinar as alterações e manipulações sofridas.

## **1.2. A análise de documentos**

Tal como referido, a análise de documentos utiliza uma metodologia científica de modo a poder averiguar a veracidade ou não de um documento, estabelecendo a sua origem, a data e modo de produção e como é constituído. [2, 4]

A análise de documentos ocupa-se pelo estudo dos documentos e pelo estudo da escrita manual, portanto, pode ser subdividida. Na análise de documentos são estudados vários elementos que constituem um documento, tais como: as tintas, o suporte, escrita mecânica, alterações (acréscimos, oblitterações, rasuras). [2, 4] No campo de ação da análise de documentos, define-se documento como qualquer meio físico onde constam símbolos que conduzem a uma mensagem. [5]

A análise forense de documentos é cada vez mais um meio de prova nos dias de hoje, no campo da investigação penal e nos processos judiciais em geral, especialmente no que concerne a condutas puníveis, como extorsões, sequestros, calúnias, homicídios. [1, 6, 7]

Dado a crescente procura desta área como meio de prova judicial, o perito forense é confrontado com questões como a de avaliar a composição química do suporte ou dos elementos de segurança que possam ou não estar presentes, como averiguar se houve ou não montagem num determinado documento suspeito, pela análise dos sistemas de impressão presentes. [2, 5, 6]. Para além destas questões que frequentemente são alvo de análise forense, surgem outras relacionadas com alterações documentais com o objetivo de averiguar se num documento estão presentes modificações que inicialmente não constavam no documento. O exame pericial de tintas é uma das questões com que o perito forense de documentos se tem deparado com alguma frequência.

Dada a complexidade para responder a questões relacionadas com tintas, as mesmas podem ter vários objetivos, um dos quais é o de determinar se estamos ou não perante tintas diferentes e associar a tinta ao instrumento manual de escrita, ou de difícil resolução como a de datação, ou seja, a de determinar a data em que foi aposta a tinta no suporte. [2, 6]

Assim, muitas destas questões requerem a utilização de equipamentos e técnicas mais avançadas, como a Espetroscopia de Raman, a Espetroscopia no Ultravioleta-Visível,

Infravermelho com Transformada de *Fourier*, Fluorescência de Raios-x e Microespectrofotometria, entre outras. <sup>[8-13]</sup>

### **1.3. Enquadramento legal**

A análise de documentos recorre a um conjunto de conhecimentos de ordem técnico científica, com o objetivo de interpretar os vestígios materiais das falsificações e/ou alterações em documentos, que possam ser utilizados como prova ao serviço da justiça. Neste contexto, importa enquadrar em termos legais, o crime de falsificação e/ou alteração documental, no Código de Processo Penal e no Código Penal, face à Lei Portuguesa.

O Código de Processo Penal (Decreto - Lei nº 48/2007 de 29 de agosto) no Capítulo VI e Artigo 151º do mesmo, diz que “a prova pericial tem lugar quando a perceção e a apreciação dos factos exigirem especiais conhecimentos técnicos, científicos ou artísticos.”<sup>[14]</sup>

A falsificação de documentos é um crime previsto no CP (Decreto – Lei nº 400/82 de 23 de setembro), sob o Título IV “Dos Crimes contra a Vida em Sociedade”. No capítulo II “Dos Crimes de Falsificação”, da secção II à secção IV, são apresentados os mais diversos tipos de falsificação puníveis por Lei. Na secção II “Falsificação de Documentos” são elencados crimes envolvendo a alteração ou falsificação de documentos, tais como:

. falsificação ou contrafação de documentos (Art. 256º), no qual “(...) quem com intenção de causar prejuízo a outra pessoa ou ao Estado, de obter para si ou para outra pessoa benefício (...), é punido com pena de multa ou prisão (...);

. atestado falso (Art. 260º), no disposto nº. 1 “o médico, dentista, enfermeiro, parteira, dirigente ou empregado de laboratório ou de instituição de investigação que sirva fins médicos, ou pessoa encarregada de fazer autópsias, que passar atestado ou certificado que sabe não corresponder à verdade (...) é punido com pena de prisão (...) ou multa (...).”<sup>[15]</sup>

A fraude envolvendo documentos é também utilizada como um meio para a realização de outros crimes, como o uso de documentos de identificação ou de viagem de outra pessoa (Art. 261º), passagem de moeda falsa (Art. 265º), entre outros. <sup>[15]</sup>

### **1.4. Enquadramento histórico**

A escrita consiste na transmissão de ideias aos outros através de mensagens, essas mensagens podem ser através de fotos, desenhos ou sistemas de caligrafia.

Dada a necessidade que o homem tinha em comunicar e deixar para à posteriori as suas vivências, acontecimentos, sentimentos e a sua arte, houve uma enorme evolução na escrita. Para tal, teve de recorrer a diversos meios de expressão, em particular a documentos manuscritos. <sup>[6]</sup>

Os primeiros suportes utilizados para a escrita eram feitos recorrendo a incisões sobre os materiais mais duros ou rígidos, como a pedra, osso ou madeira, com o aparecimento do papiro no Egipto no ano 3100 a.C, do pergaminho (Figura 1.2) e do papel na china no ano 105 a.C., foi necessário o desenvolvimento de material que permitisse a escrita nos documentos. <sup>[6]</sup>



**Figura 1.2.** ilustração dos primeiros suportes utilizados para a escrita, identificando-se o osso (A), a pedra (B), a madeira (C), o papiro (D) e o pergaminho (E). Imagens gentilmente cedidas por <sup>[i]</sup>.

Assim, para por em prática os primeiros documentos foi necessário criar utensílios que permitissem a escrita. Surgem, então, os primeiros utensílios, assim chamados nos primórdios, desde a pedra, o estilete, o cálamo, o pincel ao aparo metálico, foram vários os utensílios concebidos pelo homem. <sup>[16]</sup>

Constam os registos históricos que os latinos e os gregos já utilizavam tinta, composta por negro de fumo, ou seja, suspensões de carbono, goma-arábica e água. <sup>[16]</sup>

As tintas mais comuns eram a vermelha e a azul, as mais raras, segundo a literatura, eram a verde e amarela. Tanto os Romanos como os Gregos utilizavam estas tintas de cor só para as iniciais dos parágrafos e títulos. Das tintas vermelhas que existiam naquela época, a mais estimada entre os latinos era o “minium”, era considerada como uma cor sagrada e utilizada em dias festivos para pintar a cara dos triunfadores. <sup>[16]</sup>

Não só naquela época os documentos assumiram um papel predominante na transmissão da informação. Nos dias de hoje o contacto com documentos está presente diariamente desde as áreas financeira e legal até à pessoal e social. [2]

Com o aparecimento do papel, houve uma grande evolução nos instrumentos de escrita, surgiram as canetas de tinta permanente, as esferográficas e mais tarde as canetas rollerball e as de gel. O desenvolvimento de novos instrumentos de escrita, permitiu também o desenvolvimento de novas tintas e com composições muito diversas.

Assim, dada a grande panóplia de instrumentos manuais de escrita que existem na atualidade, torna-se cada vez mais difícil a identificação e caracterização das suas tintas. Como tal, houve a necessidade de desenvolver técnicas analíticas que permitissem essa identificação e caracterização.

No presente trabalho, as amostras que se pretendem estudar, são precisamente as tintas dos instrumentos manuais de escrita, com vista à sua identificação e caracterização.

### ***1.5. Tipos de instrumentos manuais de escrita***

Como já referido, desde os tempos antigos que vários instrumentos de escrita têm sido utilizados para comunicar. Hoje em dia, canetas de pena ou bico deram lugar a outros utensílios de escrita, como as esferográficas e as canetas de rollerball e de gel. Cada utensílio tem as suas características, distinguindo-os uns dos outros. O uso de uma determinada classe de canetas ou tinta tem interesse na investigação forense, nomeadamente na análise de documentos suspeitos, especialmente quando há questões relacionadas com acréscimos, datação ou outro tipo de alterações. [2, 4, 6, 17]

Dada a variedade de instrumentos manuais de escrita que atualmente existem no mercado, houve a necessidade de produzir uma variedade de tintas, as quais diferem na sua composição dependendo do fabricante. Essa variedade de tintas faz com que hoje em dia, o exame de tintas se torne cada vez mais um alvo de estudo na investigação forense de documentos.

Chamamos tinta a qualquer líquido corado composto por vários ingredientes, que se emprega num instrumento manual de escrita ou numa composição gordurosa de várias cores para imprimir. [6, 8, 18] As características de todas elas são diferentes, devido à peculiaridade de cada instrumento.

Tendo em conta a variedade tanto dos instrumentos manuais de escrita como das suas tintas, torna-se imprescindível para um perito forense de documentos conhecer os mecanismos de escrita de cada instrumento e a razão de ser de cada tinta. [6, 18]

Neste trabalho foi dada especial atenção aos instrumentos manuais de escrita que surgem com mais frequência para análise forense.

Assim, o presente trabalho centra-se no estudo das tintas de esferográficas de cor preta e nas tintas líquidas de cor azul e preta, nomeadamente as de rollerball e gel. A escolha recaiu sobre as esferográficas de cor preta, dado serem as mais difíceis de analisar, segundo estudos já publicados, e sobre as canetas de tinta líquida de cor azul e preta (rollerball e gel), para comparação entre estas e as de tinta pastosa, onde se inserem as esferográficas.

No entanto, apesar de o estudo se centrar apenas nas esferográficas e nas canetas de tinta líquida (rollerball e gel), há que salientar que existem outro tipo de instrumentos manuais de escrita como as canetas de tinta permanente, os marcadores, os lápis, entre outros.

Conhecer as características físicas do traçado de cada tipo de tinta, que possa identificar o tipo de instrumento que o produziu é importante, pois permitirá, à partida, escolher a técnica analítica ou um conjunto de técnicas mais adequadas a cada caso.

Do exposto, nos subcapítulos subsequentes serão apresentadas as características físicas de cada instrumento manual de escrita que foram alvo de estudo no presente trabalho.

#### **1.5.1. Esferográficas**

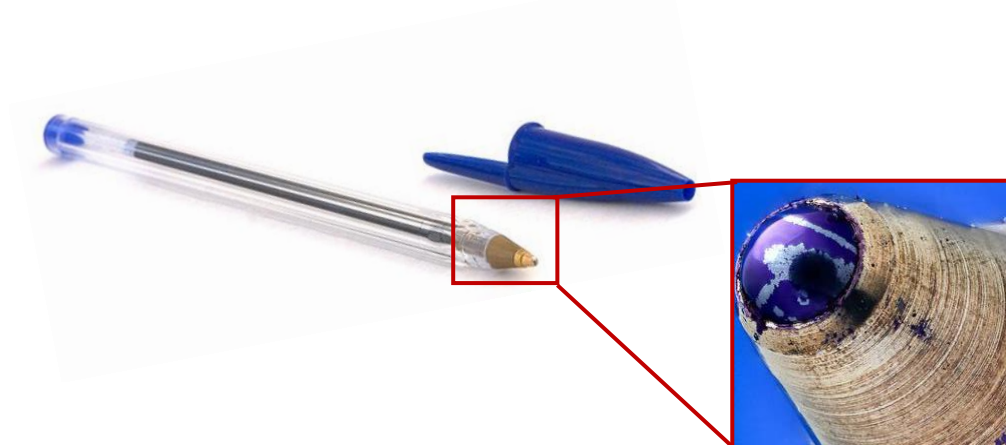
Quando se fala em esferográfica, entende-se como tal um instrumento de escrita que tem no seu interior um depósito e na ponta uma esfera metálica que ao rodar facilita a saída da tinta de forma regular.

Em 1895 A.Werner e A. Askcal patentearam e comercializaram um modelo que usava como tinta uma suspensão de negro de fumo e azeite castor.

Em 1933, Ladislao Biró apresentou a sua primeira descoberta, consistia numa lapiseira com água e uma composição sólida de anilina, que se dissolvia aos poucos. Mais tarde surgiu a esferográfica, em 1938 foi produzido um protótipo que não chegou a ser comercializado. L.Biró melhorou o protótipo e patenteou-o em 10 de junho de 1943 na Argentina. Foi já no final da II Guerra Mundial, que a esferográfica foi introduzida no mercado americano, em 1945.<sup>[6, 19-21]</sup>

### 1.5.1.1. Características físicas das esferográficas

Todas as esferográficas possuem um tubo que não é mais do que o “corpo” da caneta, um reservatório que contém a tinta e na ponta uma esfera giratório, normalmente de tungstênio, que ao girar sobre o suporte deposita tinta (Figura 1.3).<sup>[6]</sup>



**Figura 1.3.** Esferográfica e ampliação da respectiva esfera giratória. Adaptado de <sup>[ii]</sup>.

A tinta das esferográficas é uma substância pastosa de alta viscosidade. De uma forma genérica é constituída por corantes e/ou pigmentos, solventes, resinas e outros aditivos.  
<sup>[18]</sup>

O traçado de uma esferográfica apresenta características próprias, que as distingue de outros instrumentos manuais de escrita e que se identificam, à partida, por meios ópticos. Tais como a formação sulcos, quando é exercida uma força maior com o instrumento sobre as fibras do papel. As estrias são uma das características que mais facilmente se encontram e diferenciam o traçado deste tipo de instrumento de escrita. Snape e Phil em 1980, publicaram o seu trabalho no *Journal of Forensic Science*, onde estudaram o sentido do traçado da esferográfica pela observação da orientação das estrias.<sup>[18, 22]</sup>

É comum encontrar a presença de uma mancha ou ponto de tinta mais escuro, comumente designado de borrão, devido a um maior depósito de tinta nesse ponto no decurso da escrita. Esta característica é facilmente encontrada nas esferográficas, quando há uma mudança brusca de direção.

Outra característica, que permite a diferenciação deste tipo de instrumento são as pequenas falhas de tinta que ocorrem no interior do traçado, dada a dificuldade que a esfera tem em depositar tinta no suporte.<sup>[6, 23]</sup> Estas são algumas características físicas frequentemente presentes no traçado das tintas de esferográficas, que um perito forense

de documentos deve reconhecer. O seu reconhecimento é essencial para a precisão e identificação do instrumento manual que deu origem a uma determinada escrita.

### **1.5.2. Canetas de tinta líquida**

Atualmente o uso de canetas de tinta líquida têm sido cada vez mais utilizadas como meio para a falsificação de documentos, tornando-se, as canetas rollerball e as de gel, instrumentos manuais de escrita bastante aprazíveis para o falsificador, devido ao seu baixo custo, à suavidade da tinta e à variedade de cores disponíveis actualmente no mercado. [11, 17, 24]

#### **1.5.2.1. Canetas rollerball**

Poucos anos após a introdução das esferográficas no mercado, foi feita uma primeira tentativa na criação de um instrumento de escrita manual que utilizasse não uma tinta pastosa, mas sim fluída.<sup>[18]</sup> Foi no início do ano de 1966 que surgiram as canetas de tinta líquida rollerball. As rollerball são um instrumento de escrita manual de tinta aquosa. [6]

##### **1.5.2.1.1. Características físicas das canetas rollerball**

As canetas rollerball, tal como as esferográficas, são constituídas por um tubo, um reservatório e uma esfera na ponta da caneta (Figura 1.4).



**Figura 1.4.** Caneta de tinta líquida (rollerball) e ampliação da respetiva esfera giratória.

Este tipo de canetas produz um traçado homogêneo, sem estrias nem acumulação de tinta. Tanto os ataques como os remates do traçado das canetas de rollerball são triangulares, e dado que a tinta é aquosa, portanto muito fluída, podem aparecer nas fibras adjacentes uma espécie de filamento de tinta, ou seja, é notória uma maior acumulação de tinta nas fibras adjacentes e é comumente observado defeitos nos bordos do traçado. [6, 23]

### **1.5.2.2. Canetas de tinta de gel**

A história das canetas de tinta de gel começou há mais de 30 anos. São uma variante das canetas rollerball, no entanto dadas as suas características particulares, merecem uma análise à parte.

A Sakura Color Products Corporation, localizada em Osaka, Japão desenvolveu a primeira caneta de gel. Após vários anos de investigação, foi em 1982 que surgiu a Pigma® a primeira tinta com pigmentos de base aquosa. Posteriormente às revolucionárias Pigma®, eis que surgem em 1984 as primeiras “Gelly Roll Pen”. Rapidamente, as canetas de gel tornaram-se a escolha preferencial dos consumidores Japoneses. Em 1989, foram introduzidas no mercado Norte Americano, as primeiras canetas de gel de cores pretas, azuis e vermelhas.<sup>[6, 24, 25]</sup>

#### **1.5.2.2.1. Características físicas das canetas de tinta de gel**

As canetas de gel são constituídas por um tudo, um reservatório e uma esfera giratória na ponta da caneta. É característico neste tipo de instrumento gráfico, encontrar gravado no reservatório a medida da esfera e o nº do lote (Figura 1.5).<sup>[6, 23, 24]</sup>



**Figura 1.5.** Caneta de tinta líquida (gel) e ampliação da respetiva esfera giratória.

A tinta das canetas de gel é uma tinta aquosa de alta viscosidade.<sup>[24]</sup> Ao contrário do que acontece com a tinta das canetas rollerball, neste tipo de canetas não há passagem de tinta para as fibras adjacentes.<sup>[6]</sup>

Em instrumentos de má qualidade, pode aparecer uma mancha de tinta, dado o maior tempo que a tinta deste tipo de instrumento necessita para secar. Esta mancha pode dar a direção do movimento do traçado. Quanto mais densa for a mancha e quanto mais brilho e rugosidade tiver o papel, mais difícil se torna a secagem e consequentemente há



uma maior probabilidade do aparecimento da referida mancha.<sup>[6, 18]</sup> Uma das características físicas mais peculiares no traçado deste tipo de instrumento manual de escrita é o aparecimento de um filamento mais claro no cento do traçado e mais escuro nos bordos.<sup>[6, 18, 23]</sup>

Dado o elevado número de fabricantes de instrumentos manuais de escrita e de tintas, muitas destas sem nenhuma marca ou marca de linha branca, torna-se cada vez mais difícil associar uma tinta a um fabricante específico.<sup>[4]</sup> No entanto, é possível a identificação de alguns compostos que constituem as tintas, como os corantes, os pigmentos, os solventes, as resinas e outros compostos, que possam estar presentes nas tintas. No subcapítulo seguinte serão abordados alguns compostos que normalmente estão presentes nos instrumentos manuais de escrita em estudo.

### **1.6. A Tinta dos instrumentos manuais de escrita**

A tinta é uma solução líquida ou semilíquida que contém material corante, solventes, resinas e outros compostos.<sup>[23]</sup> As primeiras tintas foram usadas há milhares de anos no Império Romano, China, Egito e na Grécia, eram formadas por partículas de carbono numa solução aquosa. Até ao século XIV, foram desenvolvidas e utilizadas tintas à base de prata e ouro. No entanto, os corantes naturais foram substituídos por corantes sintéticos. Desde então, apareceram uma variedade de tintas e de todas as cores, sendo utilizadas em diferentes tipos de instrumentos manuais de escrita.<sup>[26]</sup>

Com o crescente aparecimento de novos instrumentos manuais de escrita e cada vez mais evoluídos, surgem também mais fraudes e cada vez mais sofisticadas, envolvendo documentos. Assim, a análise de tintas dos instrumentos manuais de escrita passou a ser frequente, por exemplo, em questões que envolvam a diferenciação de tintas e a sua caracterização, tornando-se de grande importância no âmbito forense.

Como referido anteriormente, o tipo de tinta dos instrumentos gráficos disponíveis para análise no mercado, podem ser classificados em dois grupos (Tabela 1.1), de acordo com a composição química da tinta. As tintas de esferográficas são pastosas e contêm principalmente corantes na sua composição.<sup>[8, 17]</sup> Contrariamente, as canetas de tinta líquida são à base de soluções aquosas e têm corantes, pigmentos ou uma combinação dos dois, na sua composição. Neste grupo incluem-se as canetas rollerball e de gel, as canetas de tinta permanente e os marcadores.<sup>[8, 17]</sup>

**Tabela 1.1:** Classificação das tintas dos instrumentos manuais de escrita em estudo e respetivo tipo de traçado.

Grupo (I e II)	Tipo de Tinta	Instrumento Gráfico	Tipo de Traçado
<b>Esferográficas</b>	Pastosa		
<b>Canetas de Tinta Líquida</b>	Aquosa	Rollerball 	
	Gel		

Genericamente, serão abordados no subcapítulo subsequente os compostos químicos que frequentemente fazem parte da composição das tintas dos instrumentos manuais de escrita.

#### **1.6.1. Composição química genérica das tintas**

Todas as tintas são compostas por corantes e/ou pigmentos, solventes, resinas e outros compostos orgânicos e inorgânicos. Nesses compostos incluem-se antioxidantes, conservantes, agentes humedecedores, lubrificantes, surfactantes, inibidores de corrosão, entre outros.<sup>[8, 17, 27]</sup>

Antes de aprofundar o estudo dos componentes major presentes nos instrumentos manuais de escrita, é necessário obter uma compreensão mais genérica dos principais compostos presentes nas tintas, que seguidamente se apresentará.

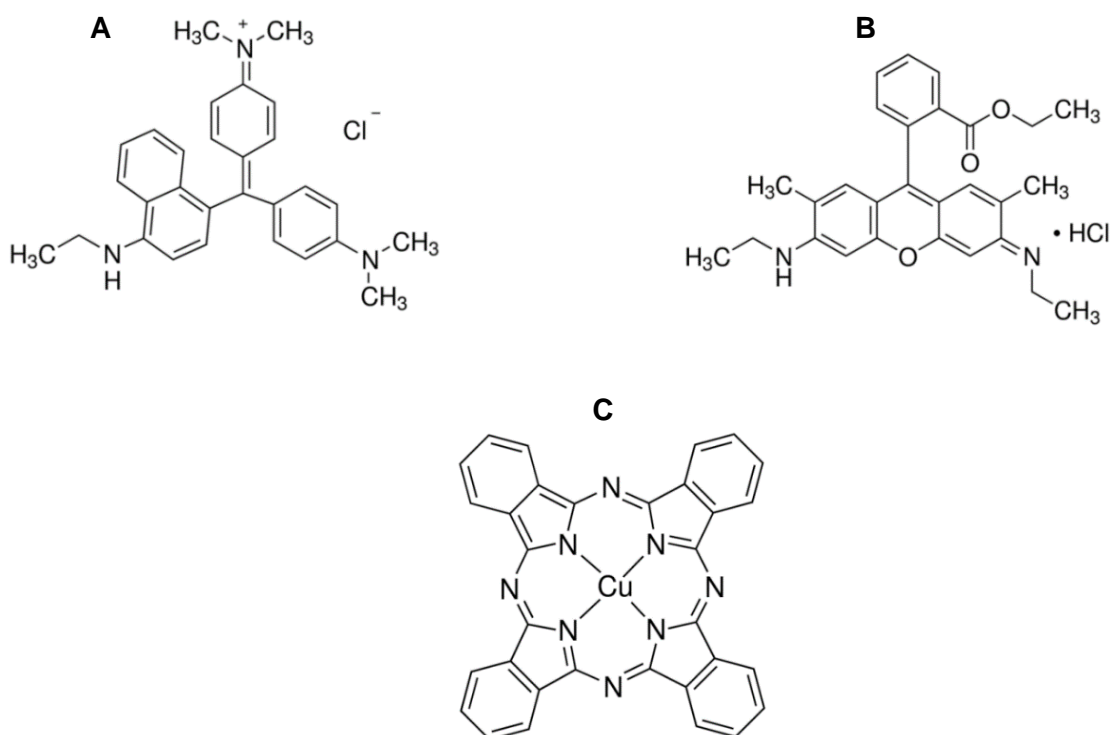
#### **. Corantes e Pigmentos**

O material corante é uma parte importante de todas as tintas, porque sem este, as tintas não seriam perceptíveis sob luz visível, portanto, são os responsáveis pela cor da tinta.<sup>[8, 17, 27]</sup>

A principal característica que distingue corantes de pigmentos é que os corantes são aromáticos e consistem em finas partículas, solúveis num veículo (solventes orgânicos).

Os pigmentos são geralmente mais estáveis e duradouros do que os corantes, porque são menos susceptíveis à fotodecomposição e são insolúveis em solventes orgânicos, podendo ser sintéticos ou naturais, orgânicos ou inorgânicos.<sup>[8, 17, 27]</sup>

Um mesmo corante pode funcionar como um corante ou um pigmento, dependendo do solvente utilizado na formulação da tinta, ou seja, se numa caneta x uma molécula for solúvel num solvente, então está presente um corante, pelo contrário, se numa caneta z a mesma molécula for insolúvel no solvente, então funcionará como pigmento (Figura 1.6).<sup>[8, 17, 28]</sup>

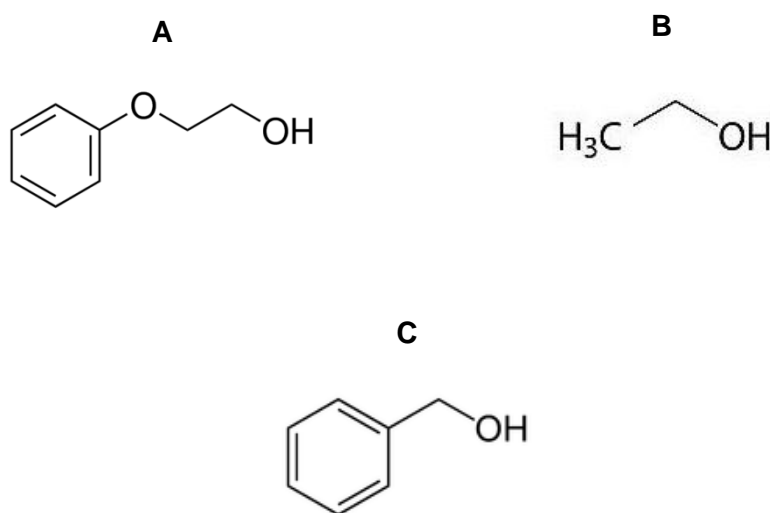


**Figura 1.6.** Fórmulas de estrutura de alguns corantes e pigmentos empregues nas tintas de instrumentos manuais de escrita, identificando-se o Azul vitótória (A), a Rodamina 6G (B) e Ftalocianina de cobre azul (C).

### . Solventes

Os solventes sofrem uma série de mudanças ao longo do tempo, tais como a fotodecomposição, evaporação, oxidação ou polimerização, fazendo com que as tintas sequem no suporte. Existem alguns compostos químicos padrão que são utilizados frequentemente como solventes nas tintas dos instrumentos manuais de escrita, como a água, 2 – fenoxietanol (2 – PE), o etanol, 1 – fenoxi - 2 – propanol (Figura 1.7).

No entanto, a escolha de um solvente vai depender do tipo de instrumento, da região onde é produzido, isto é, se é produzido num clima húmido ou seco, do tipo de material corante e da solubilidade deste no solvente, bem como das resinas utilizadas na sua produção. Como tal, não há um solvente mais adequado, mas um conjunto de solventes que podem ser utilizados na produção de tintas, e a escolha do mais adequado dependerá de diversos fatores, podendo ser utilizado apenas um solvente ou uma mistura destes.<sup>[17, 27, 28]</sup>



**Figura 1.7.** Fórmulas de estrutura de alguns solventes utilizados na produção das tintas de instrumentos manuais de escrita, identificando-se o 2 - Fenoxietanol (A), o Etanol (B) e o Álcool benzílico (C).

### **. Resinas**

A principal função da utilização das resinas nas tintas é regular a viscosidade da tinta e a aderência desta ao suporte.<sup>[8]</sup>

Podem ser sintéticas ou naturais e apresentam elevado peso molecular. Apesar de serem líquidas com o tempo endurecem, dado serem constituídas por monómeros como o estireno e álcool alílico, que se polimerizam após a aplicação da tinta no papel, e por polímeros como o poliéster, éster de ácido ftálico resinas alquílicas, entre outras. São solúveis em solventes orgânicos, mas insolúveis em água.<sup>[6, 27]</sup>

### **. Outros compostos**

Para além dos corantes, pigmentos, solventes e resinas, são adicionados outros compostos.

Os biocidas são adicionados para evitar o crescimento microbiano, os surfactantes constituídos na sua maioria por sabões, tendo como principal função modificar a tensão superficial da tinta, as ceras conferindo dureza e flexibilidade à tinta, os plastificantes e lubrificantes que, respetivamente, conferem à tinta mais elasticidade e permitem que a esfera dos instrumentos manuais de escrita gire livremente, bem como os inibidores de corrosão que são adicionados ao material, entre outros. [6, 17, 29]

### ***1.6.2. Componentes major das tintas dos instrumentos manuais de escrita em estudo***

Neste trabalho foram alvo de estudo as tintas de esferográficas de cor preta, e as canetas de tinta líquida, nesta última foram estudadas as tintas de canetas rollerball e de gel de cor azul e preta.

Após abordagem genérica de cada componente utilizado na composição das tintas de instrumentos manuais de escrita, será efetuada posteriormente, uma descrição individual dos principais componentes presentes nas tintas de esferográficas e nas canetas de tinta líquida (rollerball e gel), segundo alguns estudos publicados.

#### ***1.6.2.1. A tinta das esferográficas***

A composição da tinta das esferográficas pode ser complexa, e isto deve-se a muitos fatores como a cor, o tempo de secagem e ao próprio tipo de instrumento de escrita. De uma forma geral, a tinta de esferográficas consiste em corantes sintéticos dissolvidos num solvente à base de glicol, são pastosas e insolúveis ou ligeiramente solúveis em água. [6, 30]

Os corantes introduzidos nas tintas de esferográficas podem ser ácidos ou básicos e os pigmentos podem ser orgânicos ou inorgânicos. Tanto os corantes como os pigmentos compõem cerca de 25% da composição das tintas deste tipo de instrumento manual de escrita, enquanto os solventes utilizados ocupam 50% do seu peso. Para além dos corantes e pigmentos, as indústrias manufaturadas adicionam outros aditivos que podem incluir, resinas, ajustadores de viscosidade, antioxidantes, surfactantes, entre outros. [30, 31] Seguidamente serão apresentados alguns corantes e pigmentos, solventes e resinas que frequentemente se encontram nas tintas das esferográficas.

#### ***. Corantes e Pigmentos***

Nas tintas pastosas podem ser adicionados corantes ou pigmentos, no entanto o mais frequente é a preferência dos corantes em detrimento de pigmentos neste tipo de tinta.

Como tal, destacam-se alguns corantes e pigmentos comumente utilizados nas tintas de esferográficas, como Azul vitória, Rodamina B, Rodamina 6G, Para- Rosanilinas, Ftalocianinas (CPC), entre outros.<sup>[17, 23, 27]</sup>

#### **. Solventes**

Dos solventes mais utilizados, hoje em dia, nas tintas das esferográficas destacam-se, o Fenoxietanol; Fenoxietoxietanol; Dipropilenoglicol, Anidrido Ftálico, Ácido Oleico, Álcool Benzílico e 2-Pirrolidiona.<sup>[6, 17]</sup>

#### **. Resinas**

Tal como referido precedentemente, as resinas são substâncias naturais ou sintéticas com alto peso molecular, sintetizadas pela polimerização de monómeros.<sup>[17]</sup>

Das resinas mais comumente presentes neste tipo de instrumento manual de escrita, destacam-se as Cetonas, Sulfonamidas, Resinas Fenólicas, Formaldeído condensado, entre outras.<sup>[6, 17]</sup>

### **1.6.2.2. A Tinta das canetas de gel e rollerball**

#### **➤ Tinta de gel**

Importa definir o que é um gel, trata-se de um polímero, formado quando as cadeias poliméricas individuais se unem e formam uma super molécula, designada como macromolécula.<sup>[32]</sup>

As tintas que são usadas em canetas de gel são aquosas, contendo aproximadamente 60% - 80% de água, são solúveis em água e em solventes orgânicos fortes. Contêm na sua composição solventes, resinas, outros aditivos e o mais complexo dos componentes neste tipo de tinta, o material corante. Esta complexidade deve-se ao facto de serem compostas por corantes, pigmentos ou uma combinação dos dois.<sup>[6, 17, 24, 33-35]</sup>

#### **. Corantes e Pigmentos**

Segundo as fontes bibliográficas consultadas, nas tintas de canetas de gel que têm material corante à base de corantes, normalmente estes são ácidos, que são compostos iónicos que mais facilmente se extraem do papel comparativamente com os pigmentos.<sup>[6]</sup>

Nas tintas de canetas de gel que têm material corante à base de pigmentos, destacam-se Azul 15, Ftalocianina de Cobre, Violeta 23 e Violeta de Carbazol.<sup>[24]</sup>

## **. Solventes**

Dos solventes mais frequentemente utilizados na formulação das tintas de canetas de gel, destacam-se o etilenoglicol, a glicerina e o propilenoglicol.<sup>[17, 27]</sup>

### **➤ Canetas rollerball**

Tal como as canetas de tinta de gel, também as rollerball se inserem no grupo de canetas de tinta líquida, sendo portanto, maioritariamente de base aquosa.

## **. Corantes e Pigmentos**

Do material corante mais mencionado na bibliografia presente nas canetas rollerball, destacam-se o Azul 2, o Preto 154, Vermelho 14, Ácido azul 9, entre outros.<sup>[6, 17, 27]</sup>

## **Solventes**

Neste tipo de tinta são adicionados solventes como ajustadores da tensão superficial da tinta e salientando-se o etilenoglicol e o dietilenoglicol, como os mais mencionados.

Todos os componentes *major* descritos, são apenas uma referência dos mais citados na literatura e presentes em algumas patentes de tinta de instrumentos manuais de escrita, mencionadas na bibliografia consultada durante o presente trabalho.

### **1.7. Revisão bibliográfica**

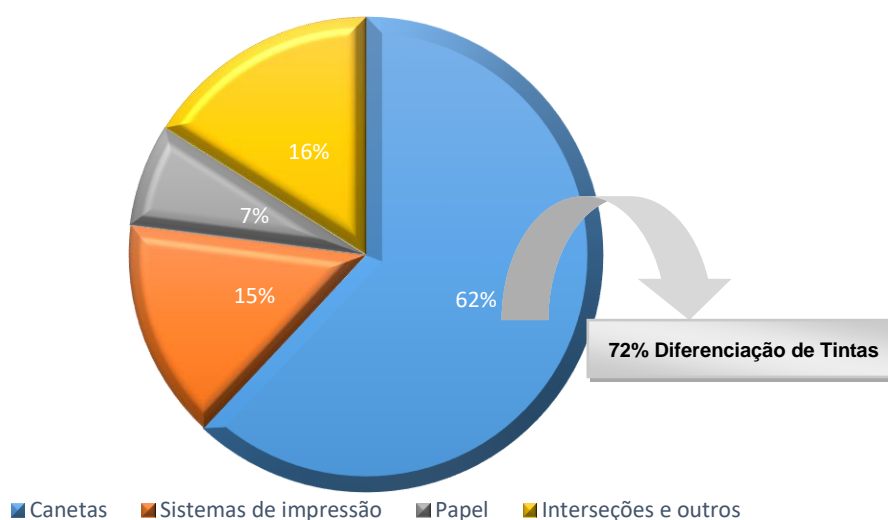
Um dos grandes desafios que surge no departamento da Polícia Científica da Polícia Judiciária é a identificação de fraudes envolvendo documentos. A maior parte dos casos que chegam à Polícia Científica, podem envolver fraudes em cheques, contratos de todo o tipo, atestados médicos, passaportes, cartas ameaçadoras, entre outros. A análise de documentos sofreu grandes avanços, nomeadamente na evolução das técnicas analíticas a serem aplicadas neste âmbito.

Das técnicas analíticas que nos dias de hoje são aplicadas na análise forense de documentos, destacam-se as técnicas destrutivas e as não destrutivas. As técnicas não destrutivas são as mais atrativas e as primeiras a serem aplicadas num documento suspeito, uma vez que a preservação do material em estudo é crucial, sempre que haja essa possibilidade, para posterior prova em tribunal. Para tal, métodos espectroscópicos são os mais atrativos na análise de tintas, pois permitem a preservação do documento suspeito.

As técnicas de Cromatografia, Fluorescência de Raios – X, a Microscopia de Infravermelho, a espectrometria de Massa e realçando a Espectroscopia de Raman, são técnicas utilizadas em muitos estudos já publicados, com o objetivo, por exemplo, de diferenciar e caracterizar as tintas de instrumentos manuais de escrita.

No presente trabalho foram estudadas tintas de instrumentos manuais de escrita, usando a Espectroscopia de Raman como método de análise. Como tal, a presente revisão bibliográfica incidirá em estudos de instrumentos manuais de escrita que utilizaram como técnica a Espectroscopia de Raman e outras técnicas a esta associada.

Muitos são os estudos publicados nos últimos anos e cerca de 60% desses estudos são direcionados para as tintas de esferográficas e aproximadamente 70% das publicações, tiveram como objetivo de estudo a diferenciação de tintas (Figura 1.5).<sup>[36]</sup>



**Figura 1.8.** Percentagens de estudos realizados e publicados na literatura nos últimos anos, no âmbito da análise forense de documentos. Adaptado de <sup>[36]</sup>.

A aplicação da Espectroscopia de Raman na análise de tintas tornou-se um método cada vez mais atraente, dado o seu carácter não destrutivo. Como tal, são muitos os estudos publicados que envolvem esta técnica. Num contexto forense, Clayborn e Ansell analisaram diferentes esferográficas de cor preta, usando diferentes comprimentos de onda (514.5 – 782nm). O objetivo consistia na aplicação da técnica para diferenciar as amostras de tinta e para o estudo de cruzamento de traços, ou seja, atribuir a sequência da aposição das tintas num documento, sendo este estudo na atualidade de enorme relevância para o perito forense de documentos, saber qual a tinta que foi aposta primeiro.<sup>[37]</sup>



Andermann analisou tintas de 52 esferográficas de cor preta e azul, bem como 207 canetas de tinta líquida de cor preta, azul, verde e vermelha, usando diferentes comprimentos de onda de 514.5; 632.8; 645 e 785nm. Para além da análise destas tintas, com diferentes comprimentos de onda, efetuaram duas preparações. A primeira foi tratada com Poly-(L-Lisina) e com colóide de prata, a segunda preparação foi utilizado Ácido Ascórbico.<sup>[38]</sup> É uma técnica sensível atuando na superfície das moléculas, podendo melhorar o sinal de Raman e detetar moléculas individualmente.<sup>[10, 39, 40]</sup> Trata-se de uma técnica complementar à espectroscopia de Raman, denominada SERS (do inglês *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*). Andermann concluiu que a adição de Ácido Ascórbico tinha um maior poder de diferenciação das tintas líquidas.

Seitar et al estudaram 13 tintas de esferográficas de cor azul e preta, recorrendo à Espectroscopia de Raman, nomeadamente à técnica de SERS, usando como comprimentos de onda de 685; 475.9 e 514.5nm. Verificaram que com o comprimento de onda de 685nm, foi possível uma maior diferenciação entre as tintas e que com a aplicação de SERS os principais compostos detetados na sua maioria derivavam do violeta de metil.<sup>[41]</sup>

Kunicki estudou 16 tintas de esferográficas de cor azul de diferentes marcas (Pilot, Pentel, Uni e Bic), com o objetivo de as diferenciar. Para tal, recorreu à espectroscopia de Raman, utilizando um comprimento de onda de 685nm, e outras técnicas. Concluiu que, a utilização da Espectroscopia de Raman em conjunto com outras técnicas, permite um considerável aumento na diferenciação das amostras.<sup>[42]</sup>

Zieba – Palus e Kunicki utilizaram um conjunto de técnicas como a Espectroscopia de Raman, Microespectroscopia – FT – IR e a espectrometria de XRF. Analisaram um total de 170 tintas de esferográficas de cor azul e preta e concluíram que a combinação das técnicas utilizadas permitiu diferenciar aproximadamente 90% das amostras do mesmo tipo e cor.<sup>[43]</sup>

Braz et al estudaram 190 canetas de tinta de cor azul de diferentes marcas e modelos, com Espectroscopia de Raman. Na análise utilizaram um laser de comprimento de onda de 532nm e conseguiram caracterizar as amostras em estudo, identificando os principais corantes como o Violeta de Cristal e o Vitória Puro Azul BO.<sup>[9]</sup>

Outros autores, apesar de reconhecerem a Espectroscopia de Raman como uma técnica com potencial, salientam a necessidade da utilização de 3 intensidades de laser para um maior poder discriminatório. Kunicki et al reiteram tal necessidade, estudaram 17 canetas de tinta líquida de cor azul e 8 amostras de material corante, incluindo pigmentos e

corantes, com intensidades de laser com comprimentos de onda de 785; 633 e 514.5nm. Concluíram, que usando 3 comprimentos de onda permite uma maior diferenciação de tintas de instrumentos manuais de escrita.<sup>[44]</sup>

Com o crescente aumento de estudos e publicações incidindo na Espetroscopia de Raman como meio de diferenciar tintas, outros autores tiveram a necessidade de realizar análises estatísticas com os dados recolhidos na referida técnica.

Assim, Borba et al em 2015 publicaram o seu estudo de análise estatística, recorrendo à Espetroscopia de Raman com comprimento de onda de 532nm na análise de 14 esferográficas de cor azul. Para tal, utilizaram análises quimiométricas, incluindo a análise de componentes principais e análise por agrupamento hierárquico.<sup>[45]</sup>

Dadas as inúmeras publicações já disponíveis e algumas das quais referidas precedentemente, é possível verificar o crescente aumento tanto no número de publicações nesta área, como no crescente aumento de publicações tendo como referência a espectroscopia de Raman.

### **1.8. Objetivo do trabalho**

Neste trabalho pretende-se analisar e caracterizar tintas de instrumentos manuais de escrita, utilizando como técnica a Espetroscopia de Raman. Os objetos alvo de análise e caracterização, neste estudo, serão as tintas de cor preta das e esferográficas e as de canetas de tinta líquida, nomeadamente as de gel e rollerball, de cor azul e preta. Para a análise e caracterização das referidas amostras, serão efetuadas comparações espectrais entre os dados obtidos. Para tal, de forma a simplificar essas comparações, serão utilizados dois métodos de agrupamento. No primeiro, o agrupamento será efetuado por comparação direta, isto é, serão agrupados pela observação da semelhança espectral. No segundo método, recorrer-se-á à análise de agrupamento hierárquico (HCA). Após o agrupamento, será efetuada uma caracterização química, numa tentativa de identificar os grupos funcionais presentes nas amostras.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Amostras analisadas

Foram analisadas 89 amostras de tinta de instrumentos manuais de escrita de 24 marcas distintas. As referidas amostras correspondem a esferográficas de cor preta, a canetas de tinta líquida de cor azul (gel e rollerball) e canetas de tinta líquida de cor preta (gel e rollerball) (Tabela 2.1).

**Tabela 2.1.** Número de amostras dos instrumentos manuais de escrita analisadas.

Instrumentos Manuais de Escrita	Tinta	Nº Total (unidades)
<b>Esferográficas</b>	Pastosa de cor preta	55
<b>Canetas gel e rollerball</b>	Líquida de cor azul	17
<b>Canetas gel e rollerball</b>	Líquida de cor preta	17

As amostras dos instrumentos manuais de escrita em estudo encontravam-se em folhas de papel A4 branco, onde estavam apostas, aleatoriamente, linhas manuscritas. Para cada amostra existia uma folha de identificação, onde constavam informações relativas ao respetivo instrumento gráfico, ou seja, o código atribuído às amostras, a marca, modelo, data de recolha e data de análise (Tabelas 2.2 a 2.4), bem como o lote/referência, número de carga, origem e data de aquisição e observações (Tabelas A2 a A4, do Anexo A).

O código que já se encontrava estabelecido para cada amostra foi atribuído da seguinte forma:

- . Esferográficas de cor preta – Cód. **BK** (do inglês *Black Ballpoint Pen Ink*);
- . Tinta líquida de cor azul (gel e rollerball) – Cód. **LB** (do inglês *Blue Liquid Ink Pen*);
- . Tinta líquida de cor preta (gel e rollerball) – Cód. **LK** (do inglês *Black Liquid Ink Pen*).

**Tabela 2.2.** Informações relativas às amostras de esferográficas de cor preta (BK).

Amostra	Marca	Modelo	Data Recolha	Data Análise
<b>BK1</b>	Bic	BIC Z-E-17	30/01/2015	03/12/2015
<b>BK2</b>	Bic	BIC E-O-32	30/01/2015	03/12/2015
<b>BK3</b>	Bic	BIC H-E-5	30/01/2015	03/12/2015
<b>BK4</b>	Bic	I-H-30	30/01/2015	03/12/2015
<b>BK4 “Ao sol”</b>	Bic	I-H-30	30/01/2015	03/12/2015
<b>BK5</b>	Bic	I-H-6	30/01/2015	03/12/2015
<b>BK6</b>	Bic	SOFT Feel Med. USA	30/01/2015	03/12/2015
<b>BK7</b>	Bic	Cristal GRIP (Q-H-11)	30/01/2015	03/12/2015
<b>BK8</b>	Bic	ATLANTIS 1.2	19/02/2015	07/12/2015
<b>BK9</b>	Bic	Cristal STYLUS (T-L-03 Tunisia)	24/02/2015	07/12/2015
<b>BK21</b>	Pentel	SUPERB (BK77)	30/01/2015	07/12/2015
<b>BK22</b>	Pentel	STAR V	30/01/2015	07/12/2015
<b>BK23</b>	Pentel	SUPERB (BK77)	30/01/2015	07/12/2015
<b>BK31</b>	Linha Branca	STAPLES (Traço de 0,7mm)	02/02/2015	07/12/2015
<b>BK32</b>	Linha Branca	Note it	02/02/2015	07/12/2015
<b>BK33</b>	Linha Branca	Note it	02/02/2015	07/12/2015
<b>BK34</b>	Linha Branca	USO	02/02/2015	07/12/2015
<b>BK35</b>	Linha Branca	Grupo Banco Espirito Santo	02/02/2015	07/12/2015
<b>BK36</b>	Linha Branca	IP ST-Instituto Português do Sangue e da Transplantação, IP	02/02/2015	07/12/2015
<b>BK37</b>	Linha Branca	Desconhecida	02/02/2015	07/12/2015
<b>BK38</b>	Linha Branca	Desconhecida	02/02/2015	07/12/2015
<b>BK39</b>	Linha Branca	CS - www.cs-hoteis.com	02/02/2015	07/12/2015
<b>BK40</b>	Linha Branca	Sapo.pt	03/02/2015	07/12/2015
<b>BK40 “Ao sol”</b>	Linha Branca	Sapo.pt	03/08/2010	07/12/2015
<b>BK41</b>	Linha Branca	Note it (esferográfica cristal preta)	05/02/2015	07/12/2015

Amostra	Marca	Modelo	Data Recolha	Data Análise
<b>BK42</b>	Linha Branca	CA Crédito Agrícola	05/02/2015	07/12/2015
<b>BK43</b>	Linha Branca	Novo Banco	05/02/2015	09/12/2015
<b>BK44</b>	Linha Branca	Banco Português de Investimento	05/02/2015	09/12/2015
<b>BK45</b>	Linha Branca	STAPLES - COMFORT STIC. 1.0	05/02/2015	09/12/2015
<b>BK46</b>	Linha Branca	STAPLES - COMFORT STIC. 1.0	05/02/2015	09/12/2015
<b>BK47</b>	Linha Branca	Desconhecida	20/05/2015	09/12/2015
<b>BK71</b>	Pelikan	STICK	02/02/2015	09/12/2015
<b>BK72</b>	Pelikan	Desconhecida	02/02/2015	09/12/2015
<b>BK73</b>	Pelikan	STICK	05/02/2015	09/12/2015
<b>BK81</b>	Paper Mate	Comfort Mate MED.	02/02/2015	09/12/2015
<b>BK82</b>	Paper Mate	Ink Joy 100 1.0M (Ponta: 1,0mm)	02/02/2015	09/12/2015
<b>BK83</b>	Paper Mate	Replay U.S.A	20/05/2015	09/12/2015
<b>BK91</b>	Mab	Desconhecida	02/02/2015	09/12/2015
<b>BK92</b>	Mab	Desconhecida	02/02/2015	09/12/2015
<b>BK101</b>	PLUS B-2	traço 0,7mm	03/02/2015	09/12/2015
<b>BK106</b>	Office Cover	ASTRO (Ponta: 1,0mm)	03/02/2015	09/12/2015
<b>BK111</b>	RTC	Desconhecida	03/02/2015	09/12/2015
<b>BK112</b>	RTC	Desconhecida	03/02/2015	09/12/2015
<b>BK116</b>	Unix	Unix Unix 2001-TC POINT 0,7 - Italy	03/02/2015	09/12/2015
<b>BK121</b>	Epene	ball point pen EP01-0108	03/02/2015	09/12/2015
<b>BK122</b>	Epene	ball point pen EP01-0108	05/02/2015	09/12/2015
<b>BK126</b>	Fegol	Cristal Line 1	05/02/2015	09/12/2015
<b>BK131</b>	Q-CONNECT	Ponta 0,7mm	05/02/2015	09/12/2015
<b>BK136</b>	Uni Mitsubishi Pencil	Lakubo (uni SG-100(07) black)	03/03/2015	10/12/2015
<b>BK137</b>	Uni Mitsubishi Pencil	Lakubo fine (uni Mitsubishi SA-G JAPAN 45)	04/03/2015	10/12/2015
<b>BK146</b>	PARKER	Ball Pen Refill (Fine)	04/05/2015	10/12/2015

Amostra	Marca	Modelo	Data Recolha	Data Análise
<b>BK151</b>	WATERMAN	STANDARDMAX.(M OYENNE/MEDIUM)	04/05/2015	10/12/2015
<b>BK156</b>	A.G. SPALDING BROS.	Desconhecida	04/05/2015	10/12/2015
<b>BK161</b>	MONTE LEMA	Ink Dokumental	04/05/2015	10/12/2015
<b>BK166</b>	AURORA	tungsten long-life refill	20/05/2015	10/12/2015
<b>BK171</b>	Rotring	Desconhecida	20/05/2015	10/12/2015
<b>BK176</b>	Fisher Space Pen	Black Med. Refill Send	20/05/2015	10/12/2015

**Tabela 2.3:** Informações relativas às amostras de tinta líquida de cor azul (LB).

Amostra	Marca	Modelo	Data Recolha	Data Análise
<b>LB1</b>	BIC	Cristal Gel + Medium	04/03/2015	15/02/2016
<b>LB11</b>	Pentel	K108 Hybrid roller (K108-MC)	04/03/2015	15/02/2016
<b>LB21</b>	Linha Branca	Note it 0.7 (tinta gel)	04/03/2015	15/02/2016
<b>LB22</b>	Linha Branca	Note it (tinta gel)	04/03/2015	15/02/2016
<b>LB23</b>	Linha Branca	30457	05/03/2015	15/02/2016
<b>LB24</b>	Linha Branca	30457	05/03/2015	15/02/2016
<b>LB25</b>	Linha Branca	30457	05/03/2015	15/02/2016
<b>LB26</b>	Linha Branca	30457	05/03/2015	15/02/2016
<b>LB27</b>	Linha Branca	UNITED OFFICE Rollerball 0.7	13/03/2015	15/02/2016
<b>LB41</b>	Paper Mate	Gel - Roller XF (0,5mm) D8	05/03/2015	15/02/2016
<b>LB51</b>	PILOT	PILOT V BALL 05	05/03/2015	15/02/2016
<b>LB61</b>	Uni Mitsubishi Pencil	uni-ball fine DELUXE (UB-177)	05/03/2015	15/02/2016
<b>LB62</b>	Uni Mitsubishi Pencil	uni-ball Signo (UM100 JAPAN 136 (UM-100 64)	05/03/2015	15/02/2016
<b>LB63</b>	Uni Mitsubishi Pencil	uni-ball Signo (UMN-207F BLUE)	05/03/2015	15/02/2016
<b>LB64</b>	Uni Mitsubishi Pencil	uni-ball eYe micro (UB-150 BLUE)	05/03/2015	15/02/2016

Amostra	Marca	Modelo	Data Recolha	Data Análise
<b>LB65</b>	Uni Mitsubishi Pencil	uni-ball Signo (UM120 (0.5) BLUE JAPAN G29)	05/03/2015	15/02/2016
<b>LB71</b>	PARKER	Roller ball Refill 0,8 mm Blue Medium	04/05/2015	15/02/2016

**Tabela 2.4:** Informações relativas às amostras de tinta líquida de cor preta (LK).

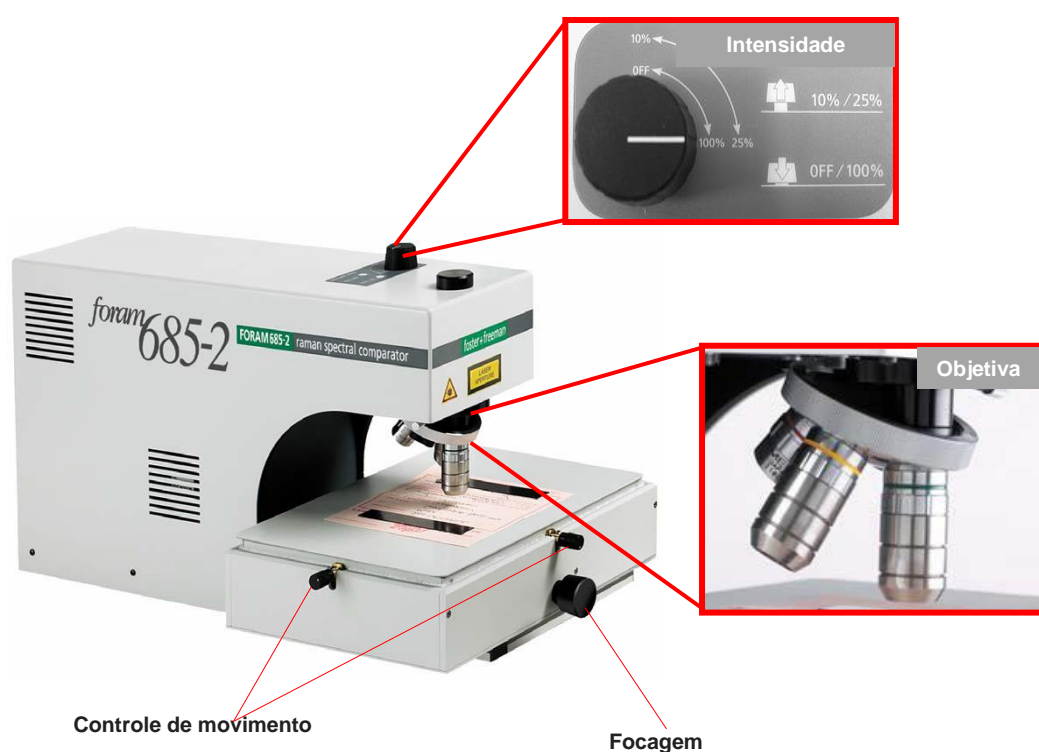
Amostra	Marca	Modelo	Data Recolha	Data Análise
<b>LK1</b>	BIC	Cristal Gel + Medium	05/03/2015	15/02/2016
<b>LK11</b>	Pentel	K106 Hybrid roller	05/03/2015	15/02/2016
<b>LK21</b>	Linha Branca	Note it 0.7 (tinta gel)	05/03/2015	15/02/2016
<b>LK22</b>	Linha Branca	Note it (tinta gel)	05/03/2015	15/02/2016
<b>LK23</b>	Linha Branca	30457	05/03/2015	15/02/2016
<b>LK24</b>	Linha Branca	30457	05/03/2015	15/02/2016
<b>LK25</b>	Linha Branca	UNITED OFFICE Rollerball 0.7	13/03/2015	15/02/2016
<b>LK41</b>	STAEDTLER	Gel Roller 465 Fine Point0,25	05/03/2015	15/02/2016
<b>LK51</b>	ZEBRA	J-ROLLER MEDIUM 0,7(JAPAN E222)	05/03/2015	15/02/2016
<b>LK61</b>	PILOT	PILOT V BALL 05	06/03/2015	15/02/2016
<b>LK71</b>	Uni Mitsubishi Pencil	uni-ball fine DELUXE (UB-177)	12/03/2015	16/02/2016
<b>LK72</b>	Uni Mitsubishi Pencil	uni-ball Signo (UM-100 JAPAN 89)	12/03/2015	16/02/2016
<b>LK73</b>	Uni Mitsubishi Pencil	uni-ball eYe fine (UB-157 BLACK)	13/03/2015	16/02/2016
<b>LK74</b>	Uni Mitsubishi Pencil	uni-ball Signo (UMN-207F BLACK)	13/03/2015	16/02/2016
<b>LK75</b>	Uni Mitsubishi Pencil	uni-ball eYe micro (UB-150 BLACK)	13/03/2015	16/02/2016
<b>LK76</b>	Uni Mitsubishi Pencil	uni-ball Signo (UM-120(0.5) BLACK JAPAN G32)	13/03/2015	16/02/2016
<b>LK81</b>	PARKER	Roller ball Refill 0,8mm Black Medium	04/05/2015	16/02/2016

### 2.1.1. Procedimento experimental para a análise das amostras em estudo


#### . Equipamento utilizado

Para a análise das amostras descritas anteriormente foi utilizado o equipamento Comparador Espetral Raman Foram 685 – 2 (Figura 2.1). Este equipamento utiliza uma fonte de laser de díodo, com um comprimento de onda de 685 nm. A intensidade do laser pode ser regulada em 10%; 25% e 100% de potência máxima. Possui um conjunto de lentes de 5x, 10x e 20x e um sistema de controlo de movimento.

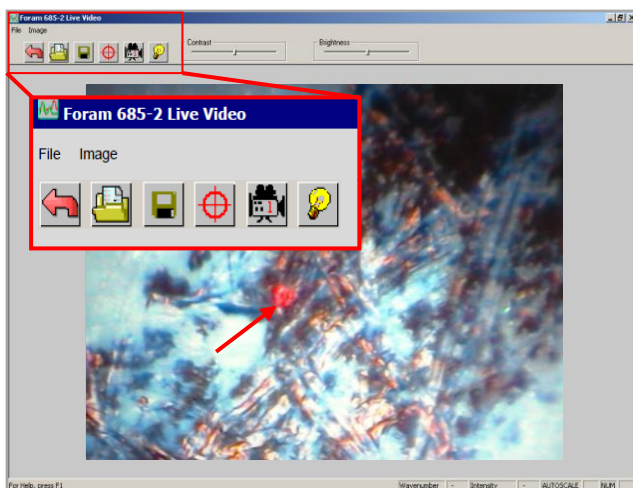
É ainda composto por uma câmara de vídeo e um espectrómetro de rede ou grelha e um detetor CCD arrefecido termoelectricamente.



**Figura 2.1.** Equipamento Comparador Espetral Raman Foram 685 – 2, usado para aquisição dos espectros de Raman das amostras em estudo. Adaptado de [iii]

A vídeo imagem é exibida clicando no ícon  disponível na barra de menu da janela principal do programa informático de aquisição de espectros de Raman (Figura 2.2).



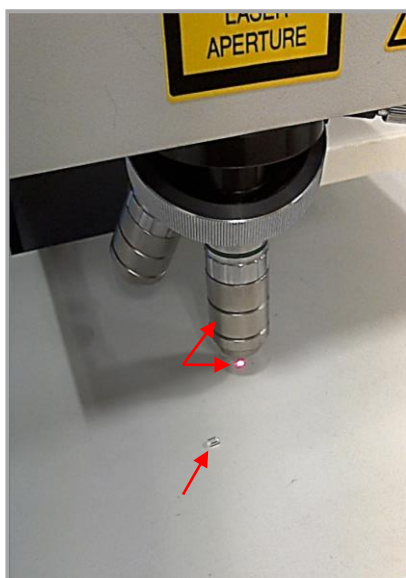


**Figura 2.2.** Janela de aquisição de vídeo imagem, observando-se o ponto de laser na amostra ( → ).

## . Calibração

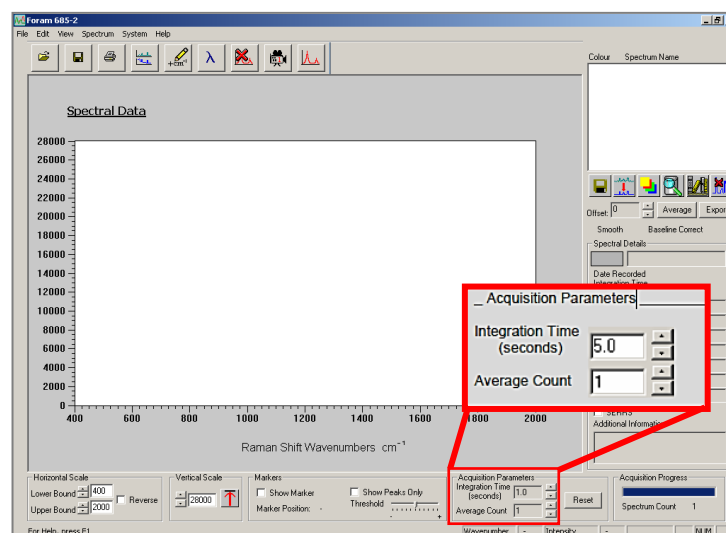
Antes da análise e aquisição dos espectros de Raman para as amostras em estudo, foi necessário proceder à calibração do equipamento. Para tal, recorreu-se a um cristal de poliestireno e definiram-se alguns parâmetros. Assim:

- . Ligou-se o equipamento e esperou-se cerca de 20 a 30 minutos para estabilizá-lo;
- . Colocou-se o cristal de poliestireno na platina do microscópio, no centro do feixe de laser, e utilizou-se a objetiva de 20x, sendo esta a que oferece maior eficiência na recolha do sinal de Raman (Figura 2.3) e definiu-se a intensidade do laser a 100%;




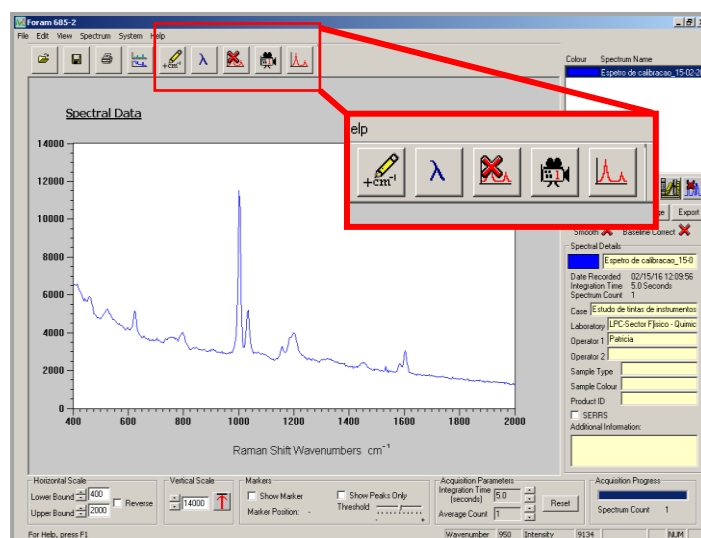
**Figura 2.3.** Observação do cristal de poliestireno, da objetiva e do laser, utilizados na aquisição do espectro de Raman do poliestireno ( → ).

. Abriu-se a janela de vídeo imagem (Figura 2.2) e procedeu-se à focagem da amostra. Após a focagem do laser num ponto da amostra, foram estabelecidos os parâmetros de aquisição do espectro de Raman para o poliestireno, na janela principal do programa informático de aquisição de espectros. Para além da intensidade do laser a 100%, definiu-se o tempo de integração a 5,0 segundos (Figura 2.4);



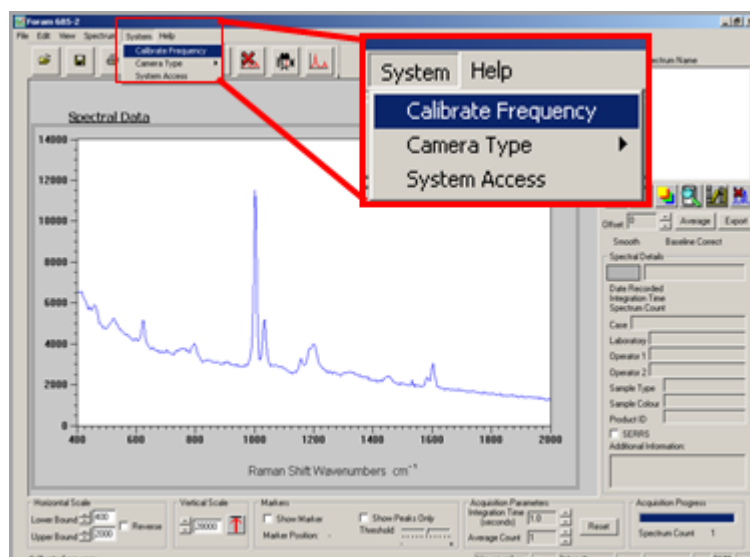
**Figura 2.4.** Janela principal do programa informático de aquisição de espectros, na qual se destaca o menu correspondente à definição dos parâmetros de aquisição.

. Estabelecidos os parâmetros, procedeu-se à aquisição do espectro de Raman do poliestireno. Para tal, utilizou-se o ícone  disponível na janela principal do programa informático de aquisição de espectros (Figura 2.5);



**Figura 2.5.** Observação do espectro de Raman obtido para o poliestireno, numa das calibrações efetuadas.

. A calibração foi efetuada recorrendo ao menu *System*, na janela principal do programa informático de aquisição de espectros (Figura 2.6).



**Figura 2.6.** Observação da janela principal do programa informático de aquisição de espectros, destacando-se o menu utilizado para proceder à calibração.

Face ao descrito precedentemente, foi necessário verificar se os parâmetros se encontravam dentro de valores aceitáveis. Caso se verificasse que os parâmetros estavam de acordo com os da Figura 2.7, eram aceites e a calibração era validada e eram obtidos os espectros de Raman para as amostras em estudo. O recurso ao procedimento de calibração é necessário, pois permitirá manter um maior controlo de qualidade nas medições efetuadas para cada amostra.

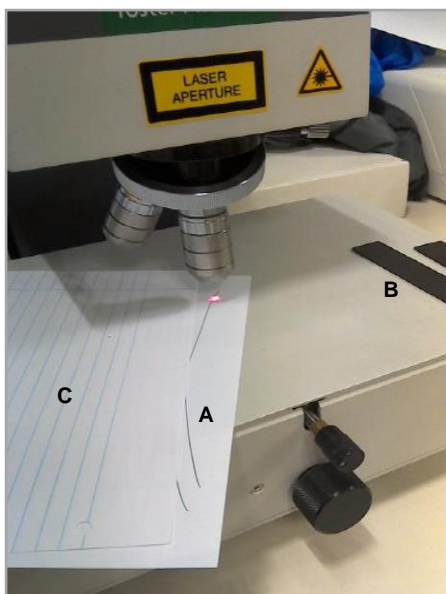
Fit Parameters		
Observed (cm-1)	Calculated (cm-1)	Obs-Calc
620.90	620.04	0.06
795.80	797.60	-1.80
1001.40	1000.45	0.95
1450.50	1450.26	0.24
1602.70	1602.94	-0.24
Regression Parameter		Uncertainty
A = 2168.72656		6.00667
B = -2.97540		0.00242
C = -0.00104		0.00007
Standard Deviation of Fit =		5.0030
Accept New Calibration Parameters?		
<input type="button" value="OK"/> <input type="button" value="Cancel"/> <input type="button" value="Help"/>		

**Figura 2.7.** Janela do programa informático referente aos parâmetros de ajuste, que serviram de referência para validar as calibrações efetuadas. Adaptado de [iv]

## . Aquisição dos espectros de Raman para as amostras em estudo

Após a calibração, procedeu-se à análise de cada amostra com o referido equipamento (Comparador Espectral Raman Foram 685 – 2). As etapas efetuadas, para obter os espectros de Raman das referidas amostras e o espectro médio correspondente a cada uma destas, foram as seguintes:

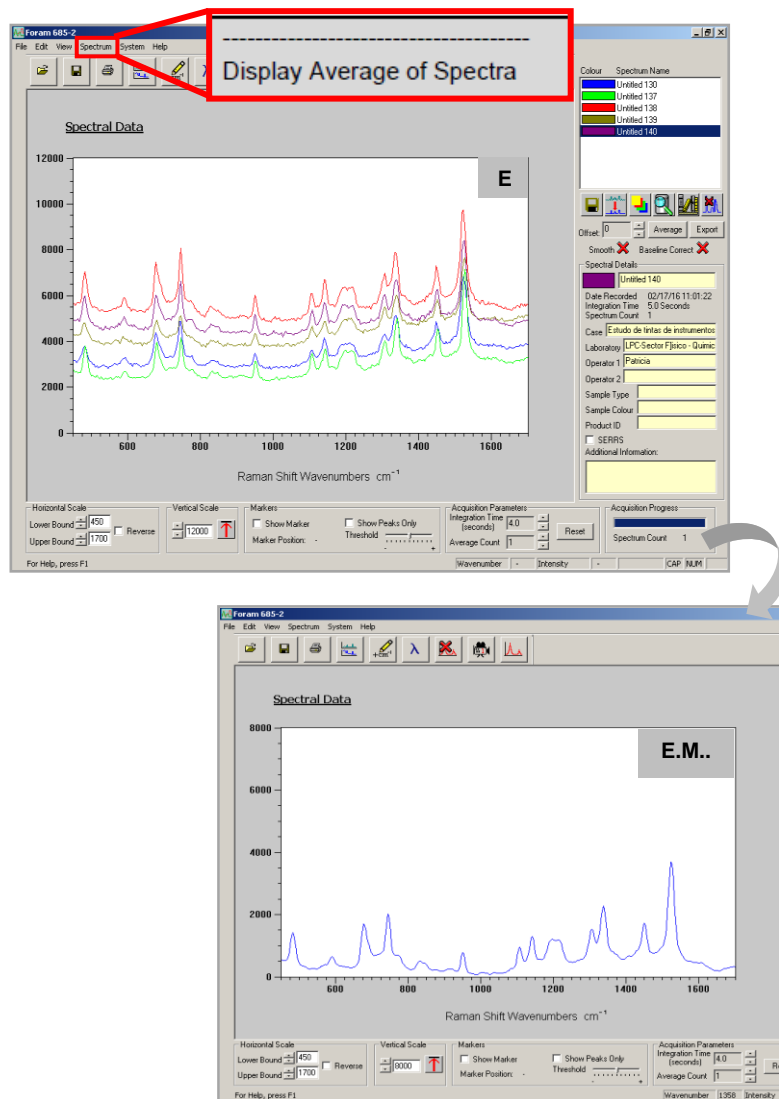
. Inicialmente a amostra foi fixada à platina com a ajuda de 2 pinças e parcialmente coberta com uma folha A4 de linhas, para minimizar a degradação da amostra, fazendo incidir o feixe de laser numa parte da amostra (Figura 2.8);



**Figura 2.8.** Observação de uma amostra em estudo (A), das pinças utilizadas para a fixação desta (B) e da folha A4 de linhas (C).

. Foram efetuadas 5 análises para cada amostra, em 5 pontos distintos. Para isso, foi necessário fazer variar os botões de controlo de movimento e de focagem (Figura 2.1);

. Os 5 pontos distintos foram observados e selecionados através da vídeo imagem (Figura 2.2), posteriormente foi traçado o respetivo espectro (correspondente a cada ponto). Aquando da aquisição dos espectros para cada ponto, fez-se variar a intensidade do laser (10%, 25% e 100%) (Figura 2.1) e o tempo de integração (Figura 2.4), de modo a obter um espectro com picos bem definidos e com o mínimo ruído, sempre que possível. Após a aquisição dos 5 espectros de Raman, foi traçado o espectro médio correspondente às 5 medições (5 pontos distintos), para cada amostra. Para tal, recorreu-se ao menu *Spectrum* disponível na janela principal do programa informático de aquisição de espectros (Figura 2.9).



**Figura 2.9.** Observação dos Espetros de Raman (E) obtidos para os 5 ensaios efetuados de uma amostra em estudo e o respetivo Espetro Médio (E.M.).

## 2.2. Método utilizado

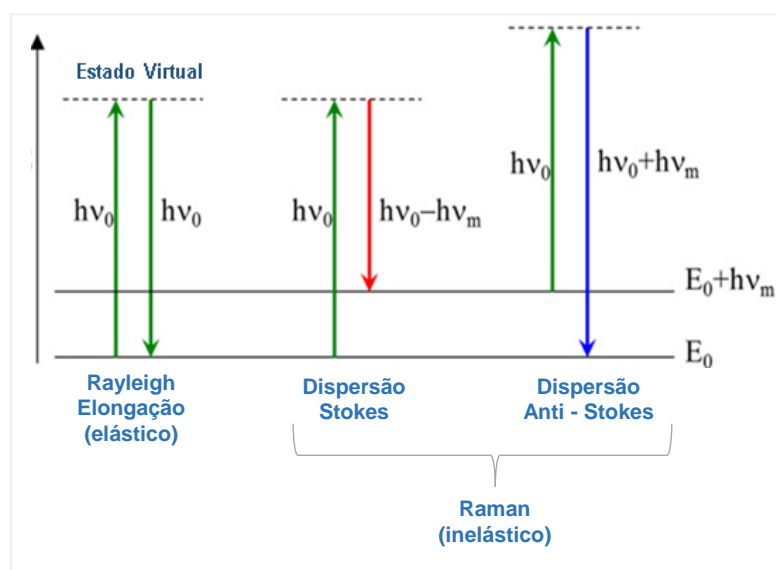
### 2.2.1. Espetroscopia de Raman

No contexto das ciências forenses, a Espetroscopia de Raman pode ser considerada como uma ferramenta de identificação e deteção de materiais, proporcionando em pouco tempo informações sobre a composição química e estrutural desses materiais.<sup>[46]</sup>

A Espetroscopia de Raman assenta no princípio da deteção da luz dispersa inelasticamente, relacionando-se com transições vibracionais e rotacionais da molécula.<sup>[40, 46]</sup>

### 2.2.1.1. A dispersão Raman

O fenómeno da luz dispersa inelasticamente foi postulado por Smekal em 1923 e demonstrado por Raman em 1928.<sup>[46]</sup> A Espectroscopia de Raman baseia-se no estado da dispersão inelástica, fazendo incidir uma radiação monocromática numa amostra. Ao incidir essa radiação sobre uma amostra, esta pode ser dispersa elasticamente, sendo este fenómeno conhecido como dispersão Rayleigh. A dispersão Rayleigh ocorre quando uma molécula deixa de estar num estado excitado, e por interação com um fóton faz com que a molécula volte ao estado fundamental, portanto, a energia de dispersão do fóton tem a mesma energia do fóton incidente (Figura 2.10).<sup>[39, 40, 46-48]</sup>



**Figura 2.10.** Diagrama de energia, identificando-se o fenómeno de dispersão Raman. Adaptado de <sup>[V]</sup>

Ao incidir a radiação monocromática sobre a superfície de uma amostra podem ocorrer transições de energia por dispersão inelástica, este fenómeno é designado como dispersão ou deslocamento Raman. Na dispersão Raman podem ocorrer dois tipos de dispersão, a dispersão Stokes e a dispersão Anti – Stokes (Figura 2.10).<sup>[40, 46]</sup>

A dispersão Stokes dá-se para frequências menores que a dispersão Rayleigh. Neste caso, se a molécula passa para um nível excitado de vibração ( $E_0 + h\nu_m$ ), a energia de dispersão do fóton é igual à energia de excitação do fóton e a estas duas energias é subtraída a diferença entre o nível de energia fundamental e o nível de energia excitado ( $E_0 - (E_0 + h\nu_m)$ ) (Figura 2.10).<sup>[40, 46]</sup>

A dispersão Anti – Stokes, dá-se para frequências maiores que a dispersão de Rayleigh. O deslocamento Anti – Stokes é observado quando a molécula num estado de energia

excitado ( $E_0 + h\nu$ ) passa para um nível de energia ainda mais instável, muitas vezes designado como estado virtual, voltando ao estado fundamental por dispersão de um fóton, portanto, neste caso a energia de dispersão do fóton é igual à energia do fóton incidente mais a diferença entre os níveis de energia vibracionais (Figura 2.10). Este deslocamento pode dar-se quando há alterações nas condições ambientais, isto é, quando há alteações, por exemplo, na temperatura, fazendo com que as moléculas passem a estar num modo excitado, dando origem ao deslocamento Anti – Stokes. Como tal, em condições normais os espectros de Raman apresentam deslocamento Stokes. Este deslocamento nos espectros de Raman é apresentado sob a forma de número de onda e com unidades de  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[40]</sup>

A capacidade que uma substância tem em emitir fótons quando exposta a uma radiação monocromática, é designada por fluorescência. Este fenómeno pode estar presente na análise de algumas amostras, competindo de certa forma com a dispersão Raman, e na sua presença tende a ocultar o espectro Raman.<sup>[49]</sup>

### **2.2.1.2. Vibrações Moleculares**

Para que haja vibrações moleculares na Espetroscopia de Raman, é necessário uma alteração de polarizabilidade da molécula. Na polarizabilidade ocorre uma distribuição de carga na molécula, alterando a sua forma normal, provocado por um campo elétrico externo. <sup>[39, 40, 46-48]</sup>

Assim, quando a molécula está na presença de um campo elétrico, os núcleos são atraídos para o polo negativo e os eletrões para o polo positivo, trata-se do momento de dipolo induzido e pode ser representado por <sup>[40, 46-48]</sup>:

$$P = \alpha E \quad \text{Equação 2.1}$$

Pela equação Equação 2.1,  $\alpha$  corresponde à polarizabilidade da molécula e  $E$  o vetor da radiação do campo elétrico. Tratando-se de um vetor, o momento de dipolo induzido tem três componentes  $P_x$ ,  $P_y$  e  $P_z$ , podendo ser representado por três equações <sup>[39, 40, 46-48]</sup>:

$$P_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \quad \text{Equação 2.2}$$

$$P_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \quad \text{Equação 2.3}$$

$$P_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \quad \text{Equação 2.4}$$

Assim, para que uma vibração molecular seja ativa no Raman é necessário que as componentes de polarizabilidade ( $P_x$ ,  $P_y$  e  $P_z$ ) variem durante os modos de vibração.<sup>[50]</sup>

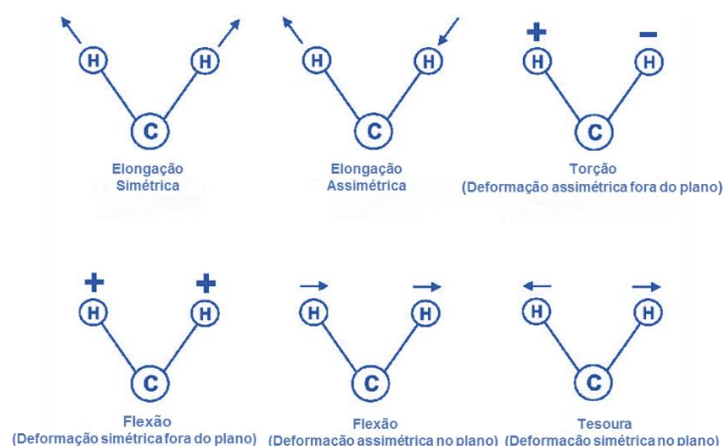
As intensidades das bandas do espectro de Raman dependem da natureza das vibrações moleculares, da instrumentação e de fatores de amostragem.

Desde que não haja alterações na energia eletrônica, por exemplo, por absorção de um fóton e a promoção de um elétron para um estado excitado, a energia de uma molécula pode ser dividida em diferentes graus de liberdade. O número de graus de liberdade de uma molécula é igual ao número total de graus dos seus átomos individualmente.<sup>[46]</sup>

Cada átomo tem 3 graus de liberdade (x, y e z), portanto, uma molécula com n átomos terá 3n graus de liberdade. Para todas as moléculas o número de graus de liberdade é dado por  $3n - 6$ , excepto para as moléculas lineares que têm  $3n - 5$  graus de liberdade, 2 graus de liberdade são rotacionais e 3 graus são translacionais.<sup>[40, 46]</sup>

Genericamente pode-se categorizar os movimentos vibracionais em três tipos: de alongação, movimentos de deformação angular e movimentos torcionais (associados a rotações internas em torno de ligações).<sup>[12, 40, 46]</sup> Na alongação as ligações moleculares sofrem movimentos de extensão e contração e pode ser simétrica ou assimétrica (Figura 2.11).<sup>[39, 46]</sup>

A deformação pode ser simétrica ou assimétrica no plano e simétrica e assimétrica fora do plano. Nas deformações fora do plano, tem-se a deformação por torção e a flexão, respetivamente, assimétrica e simétrica. Nas deformações no plano, destacam-se a flexão e a deformação em que as moléculas descrevem movimentos semelhantes à abertura e fecho de uma tesoura, comumente designada como deformação em tesoura, respetivamente, assimétrica e simétrica (Figura 2.11).<sup>[12, 40, 46]</sup>



**Figura 2.11.** Modos vibracionais para uma molécula do grupo metileno ( $\text{CH}_2$ ). Adaptado de <sup>[46]</sup>.

A frequência de vibração das moléculas numa amostra que se pretenda estudar corresponde, portanto, à diferença entre a energia incidente e a energia dispersa,



permitindo obter informações sobre a ligação entre átomos, sobre a geometria e como os compostos químicos interagem entre si e o meio. [39, 40, 46-48]

Assim, a cada composto é atribuída uma vibração específica, gerando um espectro Raman característico desse composto. [39, 40, 46-48]

As frequências vibracionais e as ligações que se estabelecem entre os átomos e as características dos grupos funcionais podem ser obtidas recorrendo a tabelas disponíveis em livros, em alguns artigos e em bases de dados.

Durante a execução do presente trabalho é de salientar que o acesso a essas bases de dados é restrito, estando praticamente apenas disponíveis aos próprios laboratórios, o que dificulta o acesso à informação. Na Tabela 2.5, encontram-se algumas frequências características de alguns grupos funcionais.

**Tabela 2.5.** Frequências características de alguns grupos funcionais. [40]

Grupo Funcional	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade
<b>=CH<sub>2</sub></b>	3010 - 2080	Forte
<b>Álcool</b>	3210 - 3250	Fraco
<b>Aldeído</b>	268 - 2740	Fraco
	2780 - 2830	Fraco
	1710 - 1725	Moderado
<b>Compostos aromáticos azotados</b>	1365 - 1450	Muito forte
<b>Aromáticos C - H</b>	2870 - 3100	Forte
<b>C = C</b>	1625 - 1680	Muito forte
<b>C = N</b>	1630 - 1665	Muito forte
<b>Éster</b>	1710 - 1745	Moderado
<b>Cetona</b>	1600 - 1710	Moderado

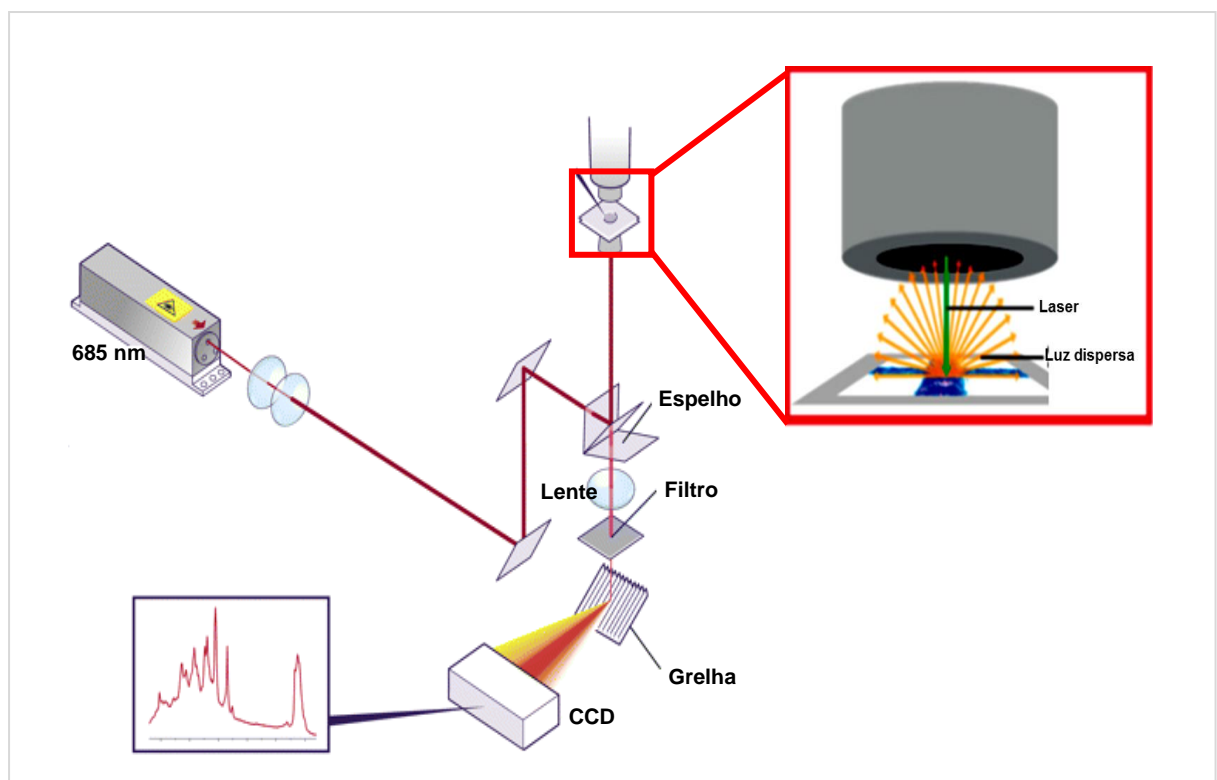
No subcapítulo 3.3 será efetuada a caracterização química das amostras em estudo, por comparação com tabelas disponíveis na bibliografia consultada, onde constam as frequências características de grupos funcionais.

### 2.2.1.3. Componentes major do espectrómetro de Raman

O sistema de instrumentação para um espectrómetro de Raman, normalmente, consiste em cinco componentes principais: a fonte de iluminação (Laser), espelho, filtro, lente e o detetor (fotodiodo, CCD ou PMT) (Figura 2.12).<sup>[40, 46]</sup>

Uma amostra é iluminada com um feixe de laser que pode ser no ultravioleta, visível ou infravermelho próximo. Inicialmente o feixe de laser é direcionado para a amostra através dos espelhos.

A luz dispersa é recolhida por uma lente e seletivamente filtrada, sendo posteriormente enviada para o detetor, que irá obter um espectro de Raman da amostra.<sup>[46]</sup> Para além destes cinco componentes principais, normalmente, existe também uma grelha que permite dividir a luz em vários comprimentos de onda e ângulos e objetivas que permitem ampliar e focar pequenas partes de uma amostra.<sup>[10]</sup>



**Figura 2.12.** Esquema ilustrativo do sistema de instrumentação do espectrómetro de Raman.

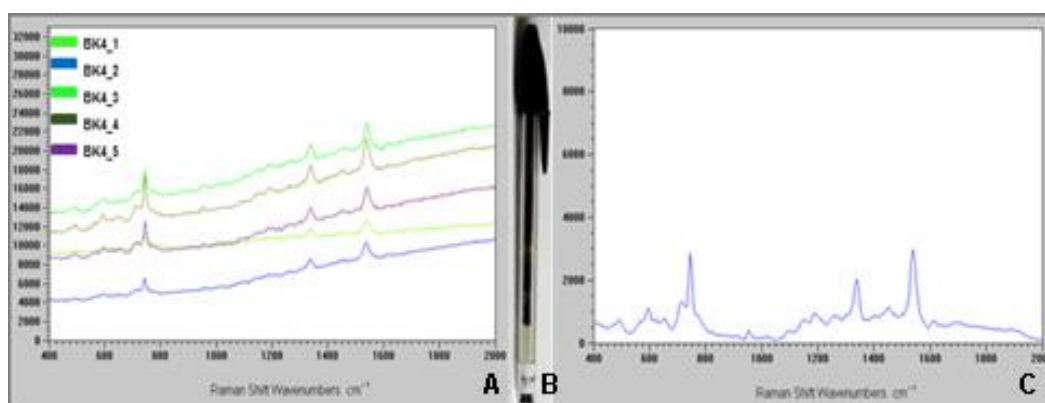
Adaptado de <sup>[10, 51]</sup>.

### 3. Resultados e Discussão

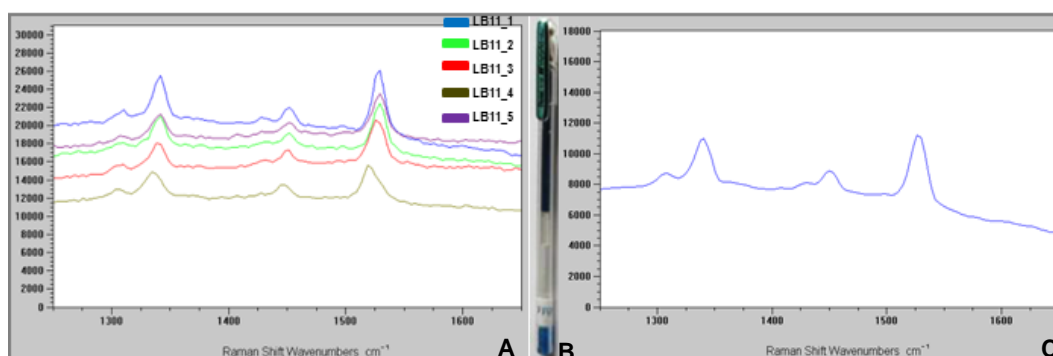
#### 3.1. Caracterização das tintas dos instrumentos manuais de escrita em estudo

Para a caracterização das amostras de tinta dos instrumentos manuais de escrita em estudo, apresentar-se-á subsequentemente as características espectrais de cada amostra.

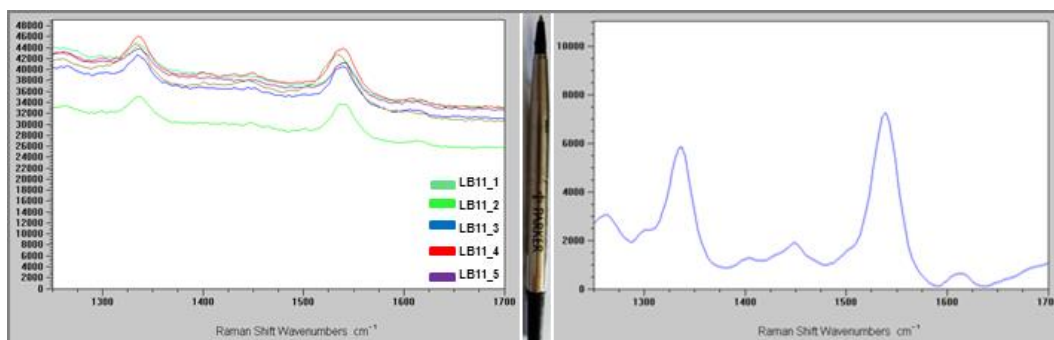
Serão apresentados os espectros de Raman dos cinco ensaios efetuados para cada amostra, uma imagem do instrumento manual de escrita correspondente e o espectro médio obtido a partir dos cinco ensaios efetuados para cada amostra. A ilustração dos mesmos será feita recorrendo a um exemplo para as esferográficas de cor preta (Figura 3.1), um para as canetas de tinta líquida de cor azul (rollerball e gel) (Figura 3.2), e outro exemplo para as canetas de tinta líquida de cor preta (rollerball e gel) (Figura 3.3). As restantes características espectrais para as esferográficas e para as canetas de tinta líquida encontram-se ilustradas nas Tabelas B1 a B3, do Anexo B.



**Figura 3.1.** Características espectrais da amostra BK4, ilustrando os espectros obtidos para os cinco ensaios (A), o instrumento manual de escrita (B) e o espectro médio (C) correspondentes.



**Figura 3.2.** Características espectrais da amostra LB11, ilustrando os espectros obtidos para os cinco ensaios (A), o instrumento manual de escrita (B) e o espectro médio (C) correspondentes.



**Figura 3.3.** Características espectrais da amostra LK81, ilustrando os espectros obtidos para os cinco ensaios (A), o instrumento manual de escrita (B) e o espectro médio (C) correspondentes.

### ***3.2. Agrupamento das amostras de tinta dos instrumentos manuais de escrita***

Após a análise de todas as amostras, verificou-se que algumas apresentam características espectrais semelhantes. Como tal, de forma a facilitar a sua caracterização, as mesmas foram agrupadas utilizando dois métodos.

Um por comparação direta, que apresenta, à partida, algumas limitações, dado que depende da análise do observador. O outro método baseou-se numa análise mais complexa, diminuindo o grau de subjetividade.

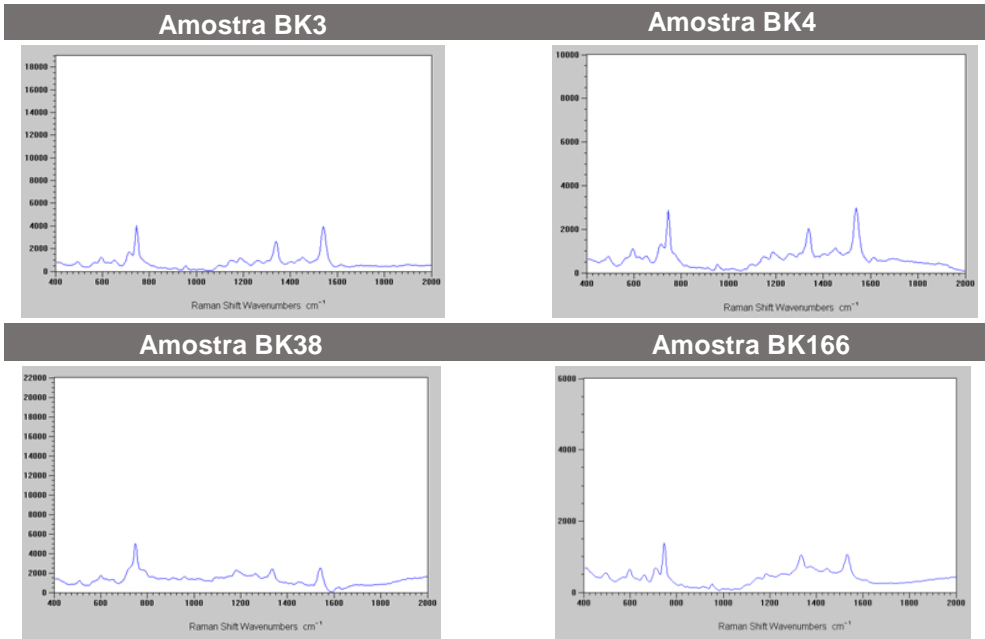
O método de comparação direta é efetuado pela semelhança entre espectros, isto é, comparando-os e agrupando-os por similaridade. O segundo método é efetuado recorrendo a variáveis previamente selecionadas, permitindo verificar a relação que existe num conjunto de elementos, agrupando-os por semelhanças. Este método é designado por análise de agrupamento hierárquico (HCA do inglês hierarchical cluster analysis).

#### ***3.2.1. Agrupamento das amostras por comparação direta***

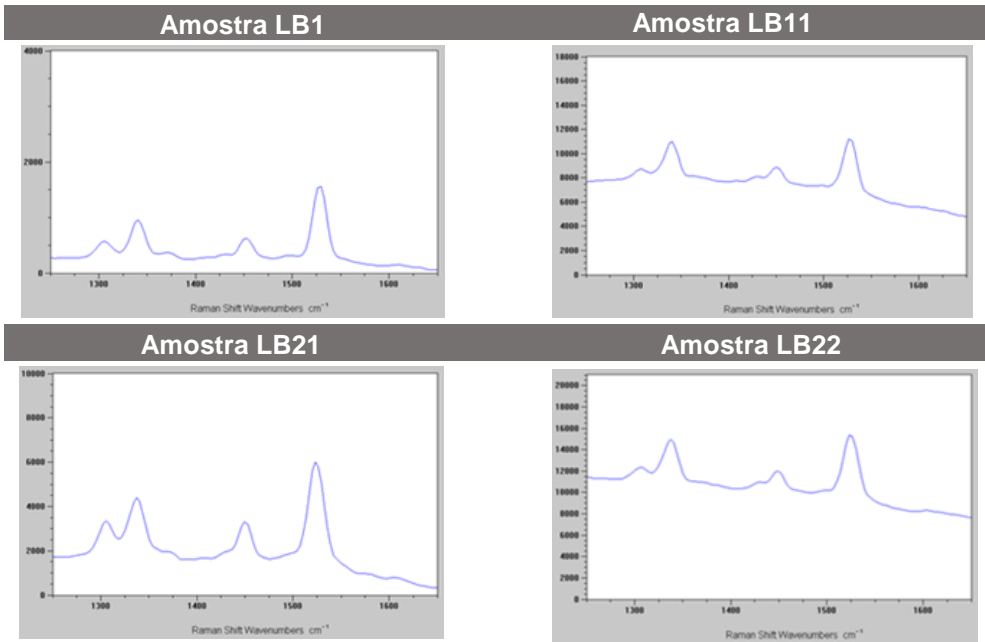
Para agrupar as amostras em estudo, efetuaram-se comparações entre os espectros médios obtidos nos cinco ensaios para cada amostra, de modo a formar grupos com características espectrais semelhantes.

Assim, apresentar-se-á um exemplo de agrupamento entre as amostras de cada tipo de tinta, ou seja, um exemplo para as esferográficas, um para as canetas de tinta líquida de cor azul e outro exemplo para as canetas de tinta líquida de cor preta (Tabelas 3.1 a 3.3).

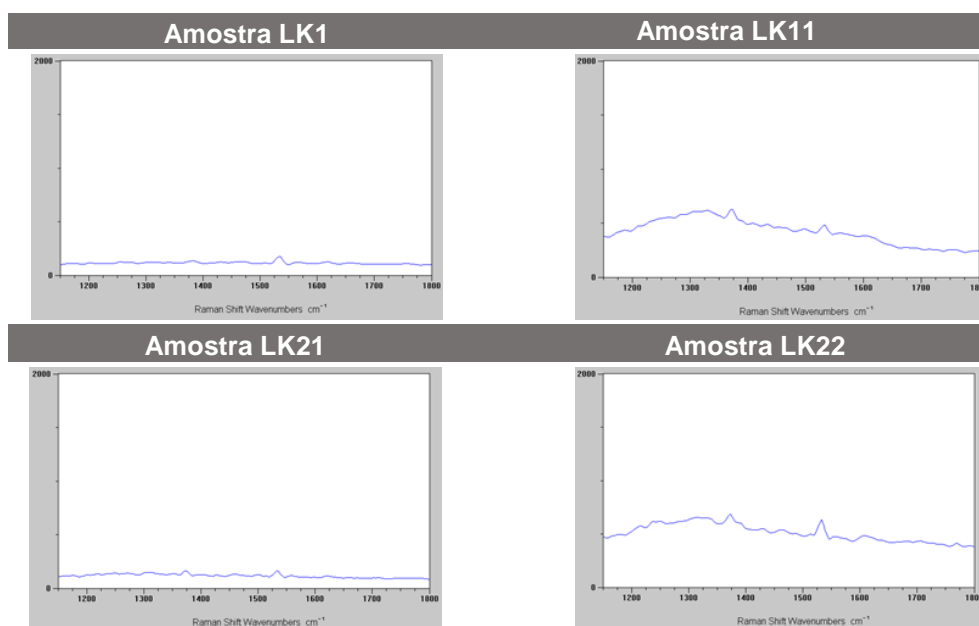
**Tabela 3.1.** Observação da semelhança entre os espectros médios das amostras BK3, BK4, BK38 e BK166, os quais foram incluídos no mesmo grupo.



**Tabela 3.2.** Observação da semelhança entre os espectros médios das amostras LB1, LB11, LB21 e LB22, os quais foram incluídos no mesmo grupo.



**Tabela 3.3.** Observação da semelhança entre os espectros médios das amostras LK1, LK11, LK21 e LK22, os quais foram incluídos no mesmo grupo.



As restantes amostras pertencentes aos grupos ilustrados nas tabelas precedentes (Tabelas 3.1 a 3.3), bem como os restantes grupos formados, tendo em conta a semelhança das características espectrais, encontram-se ilustrados nas Tabelas C1 a C3, do Anexo C.

Face ao exposto anteriormente, na Tabela 3.4 encontra-se o resumo dos grupos formados, pelo método de comparação direta, e o número de amostras por grupo.

**Tabela 3.4.** Resumo do número de grupos formados e do número de amostras por grupo.

Instrumentos manuais de escrita	Tinta	Nº de amostras	Nº de grupos	Nº de amostras por grupo
<b>Esferográficas</b>	Pastosa de cor preta	55	3	40; 13; 2
<b>Rollerball e Gel</b>	Líquida de cor azul	17	3	1; 15; 1
	Líquida de cor preta	17	2	14; 3

Pela análise dos resultados obtidos neste sistema de formação de grupos recorrendo à comparação direta, verificou-se que apresenta limitações dado o seu grau de subjetividade, principalmente quando o número de amostras é elevado.

Da observação da Tabela 3.4, verifica-se que para as 55 amostras de esferográficas formaram-se 3 Grupos. O Grupo I com 40 amostras corresponde às que apresentam espectros com algum sinal e fluorescência, portanto, sem picos definidos. O Grupo II com 13 amostras corresponde às que apresentam espectros com picos definidos. No Grupo III inclui as amostras com espectros que apresentam somente fluorescência, portanto sem picos, e é composto por 2 amostras.

Para as 17 amostras de canetas de tinta líquida de cor azul, formaram-se 3 Grupos (Tabela 3.4). O Grupo I com 1 amostra, a qual exibe algum sinal e fluorescência, portanto sem picos definidos. O Grupo II com 15 amostras, nas quais se obtiveram espectros com picos definidos. No Grupo III está incluída 1 amostra exibindo somente fluorescência, portanto sem picos.

Para as 17 amostras de canetas de tinta líquida de cor preta formaram-se 2 Grupos (Tabela 3.4). O Grupo I composto por 14 amostras, nas quais se observam espectros com picos definidos. No Grupo II encontram-se 3 amostras que exibem somente fluorescência.

Assim, dada a subjetividade inerente a este tipo de sistema de formação de grupos, é necessário efetuar outro tipo de análises, que utilize sistemas mais avançados e que possa diminuir o grau de subjetividade. Para tal, utilizou-se a análise de agrupamento hierárquico, como forma de agrupamento das amostras em estudo e a ilustração das mesmas sob a forma de dendogramas, que serão apresentados no subcapítulo seguinte.

### ***3.2.2. Agrupamento das amostras em estudo recorrendo à Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA)***

A análise de agrupamento hierárquico tem como objetivo reunir um conjunto de dados, baseando-se na sua similaridade, utilizando variáveis que se pretenda estudar. O agrupamento dos dados recorrendo a este método é representado por um diagrama bidimensional, denominado dendograma ou diagrama de árvore.

As amostras em estudo para além do agrupamento efetuado e já referido no subcapítulo precedente foram também alvo de agrupamento recorrendo à análise de agrupamento hierárquico. Para isso foi necessário escolher, previamente, as variáveis a serem estudadas, tendo em conta os dados obtidos nos espectros das amostras. As variáveis inicialmente selecionadas para a execução dos dendogramas foram a presença ou não de sinal (espectros onde se obtiveram algum sinal e fluorescência simultaneamente, portanto, espectros sem picos definidos), o Número de onda  $\text{cm}^{-1}$

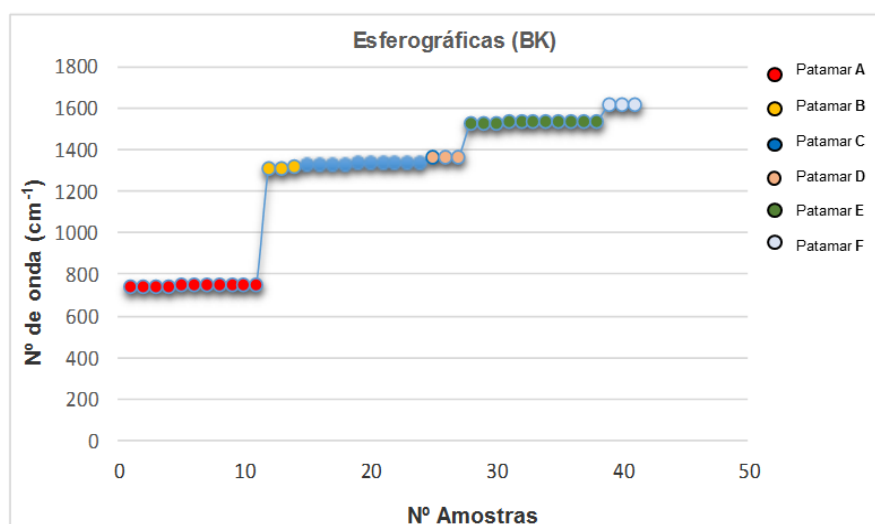
(espectros onde se observaram picos definidos, nos quais foi possível observar o número de onda correspondente a cada pico) e a presença ou não de fluorescência (espectros onde apenas se observou fluorescência). Adicionalmente foi necessário definir outra variável, que nos permitisse o cálculo da distância, nomeadamente, a distância euclidiana quadrática binária, de modo a poder construir os dendogramas.

As amostras correspondentes a cada tipo de instrumento manual de escrita, nas quais se obtiveram algum sinal e fluorescência simultaneamente (sem picos definidos), ou naquelas em que se obteve apenas fluorescência (sem picos), não foi possível incluí-las na construção do dendograma, uma vez que não se dispunha de variáveis que permitissem o cálculo de uma distância, de modo a agrupá-las no dendograma.

Para os espectros com picos definidos e a partir dos correspondentes valores de Número de onda  $\text{cm}^{-1}$  definiu-se uma variável adicional, designando-se por patamares.

A cada patamar foi atribuída uma letra de **A** a **O**, correspondente a um determinado intervalo de Número de onda  $\text{cm}^{-1}$ , atribuindo-se o algarismo 1 no caso de existirem picos num determinado intervalo, e o algarismo 0 caso contrário (Figuras 3.4 a 3.6). Nas Tabelas D1 a D3 do Anexo D, encontram-se as variáveis utilizadas na construção dos dendogramas, utilizando o programa estatístico SPSS23.

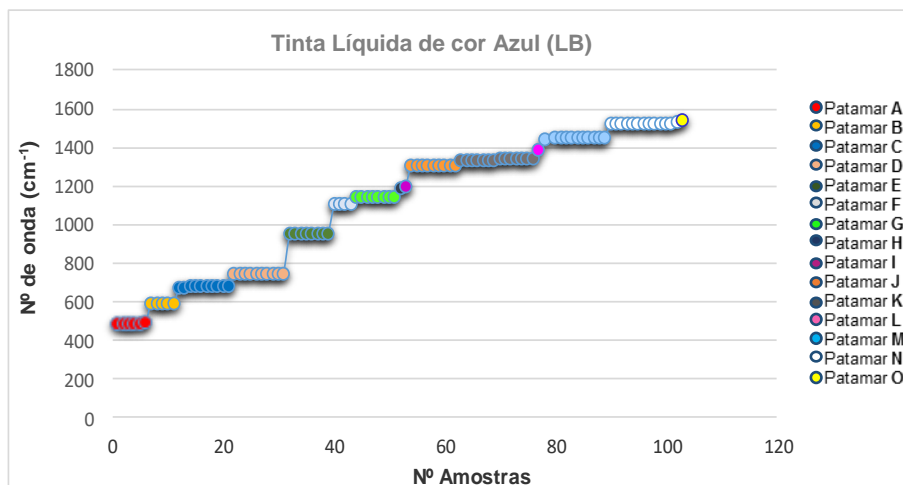
No caso das amostras de canetas esferográficas de cor preta, definiram-se seis patamares (**A** a **F**) (Figura 3.4).



**Figura 3.4.** Identificação dos seis patamares nas amostras de esferográficas de cor preta, utilizados como variáveis na construção do dendograma correspondente.

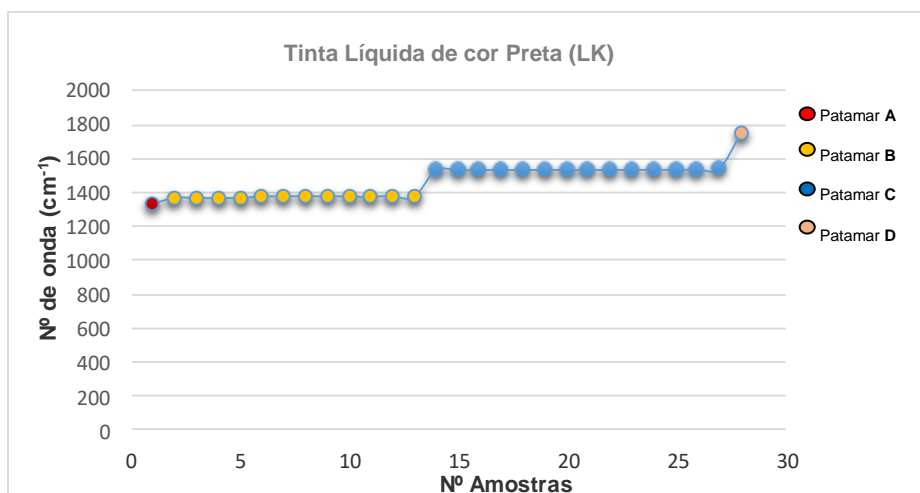


No caso das amostras de canetas de tinta líquida de cor azul, definiram-se quinze patamares (A a O) (Figura 3.5).



**Figura 3.5.** Identificação dos quinze patamares nas amostras de tinta líquida de cor azul, utilizados como variáveis na construção do dendograma correspondente.

Face ao exposto, no caso das amostras de canetas de tinta líquida de cor preta, definiram--se quatro patamares (A a D) (Figura 3.6).

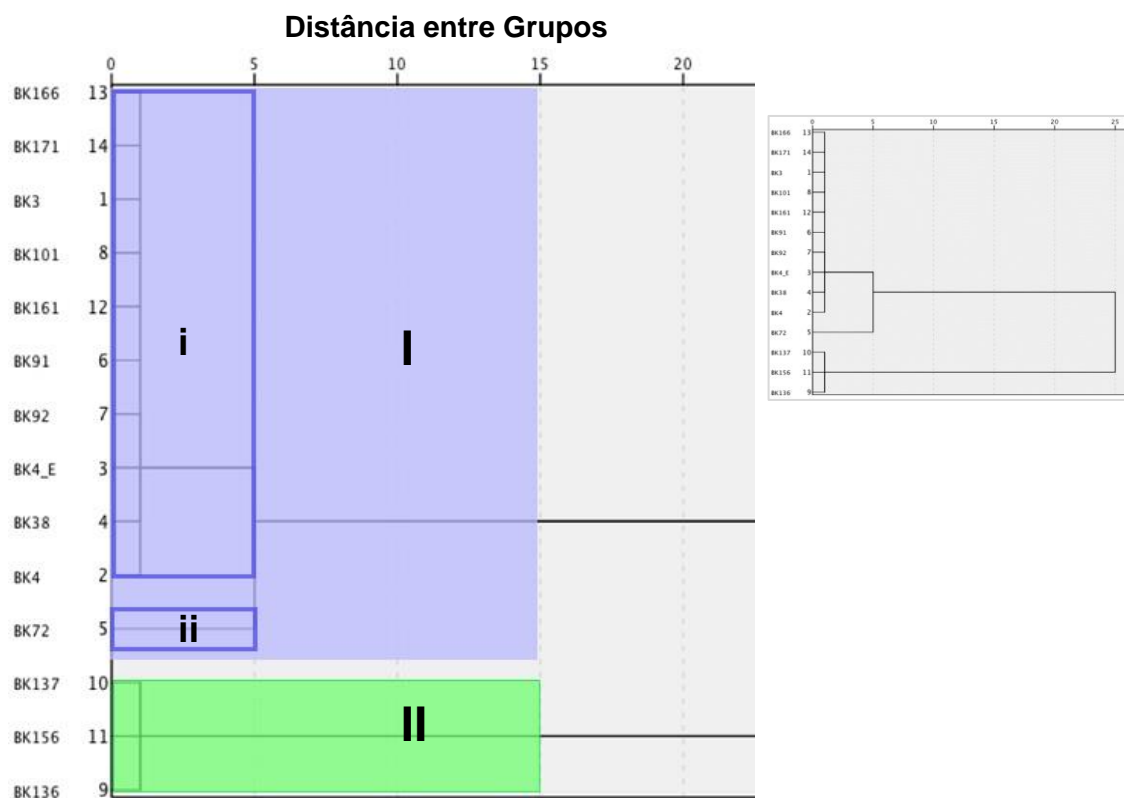


**Figura 3.6.** Identificação dos quatro patamares nas amostras de tinta líquida de cor preta, utilizados como variáveis na construção do dendograma correspondente.

Tendo em conta as variáveis seleccionadas para cada tipo de tinta foi construído um dendograma para as amostras com picos definidos, ou seja, foi construído um dendograma para as esferográficas (Figura 3.7), um para as canetas de tinta líquida de cor azul (Figura 3.8) e um dendograma para as canetas de tinta líquida de cor preta (Figura 3.9).

Os dendogramas foram construídos, tal como referido, recorrendo ao programa estatístico SPSS23 e utilizando a distância euclidiana quadrática binária, onde se associou os objetos aos grupos, sendo que no presente caso os objetos estão identificados pelo código correspondente a cada amostra.

### .Esferográficas (BK)



**Figura 3.7.** Dendrograma correspondente às amostras de esferográfica de cor preta (BK), no qual se encontram representados dois grupos (I e II) e dois subgrupos (i e ii).

Da análise do dendrograma obtido para as tintas de esferográfica de cor preta, identificaram-se dois grupos. O Grupo I representado pela cor azul e o Grupo II com cor verde. Pela observação do referido dendrograma é possível verificar a existência de dois subgrupos, no Grupo I. Como tal, será efetuada uma análise mais pormenorizada aos grupos e subgrupos formados para as amostras de esferográfica de cor preta.

A principal diferença que existe no Grupo I e no Grupo II está no N<sup>o</sup> de onda característico de cada pico. Tanto as amostras do Grupo I como as do Grupo II possuem 3 picos, à exceção das amostras do subgrupo ii, do Grupo I. No Grupo I estão presentes amostras com picos num intervalo de Número de onda que vai dos 744 – 1542 cm<sup>-1</sup>, no

Grupo II estão presentes picos com um intervalo de Número de onda de  $1316 - 1621 \text{ cm}^{-1}$ .

No Grupo I diferenciam-se dois subgrupos, o subgrupo i e o subgrupo ii, no Grupo II não se observaram subdivisões e é composto por três amostras, BK136, BK137 e BK156, das marcas Uni Mitsubishi Pencil e A.G. SPALDING BROS (Figura 3.7).

O Grupo I é formado por 10 amostras, destas há uma que foi submetida à exposição solar, a qual foi designada por BK4 “Exposta ao sol” e atribuído o código BK4\_E no dendograma. Esta amostra, BK4\_E, é a mesma amostra que BK4, apenas sofreu uma alteração às suas condições, nomeadamente a exposição à luz solar. O objetivo da análise era verificar se alterando a temperatura e/ou humidade, a amostra BK4\_E sofria alterações por comparação com a amostra BK4. No presente caso, não se observaram alterações significativas na amostra BK4\_E.

As 10 amostras do Grupo I foram alvo de uma subdivisão, formando-se como já referido, o subgrupo i e o subgrupo ii. O subgrupo i é composto por 9 amostras e encontram-se as amostras com 3 picos correspondentes a um intervalo de Número de onda de  $744 - 1542 \text{ cm}^{-1}$ , incluindo-se neste subgrupo as marcas Bic, de Linha Branca, mab, PLUS B-2, MONTE LEMA, AURORA, Rotring. O subgrupo ii é composto por uma amostra com 2 picos com Número de onda de  $749 \text{ cm}^{-1}$  e  $1535 \text{ cm}^{-1}$ , incluindo-se neste subgrupo a marca Pelikan. Portanto, a diferença que existe entre o subgrupo i e o ii está no número de picos observados.

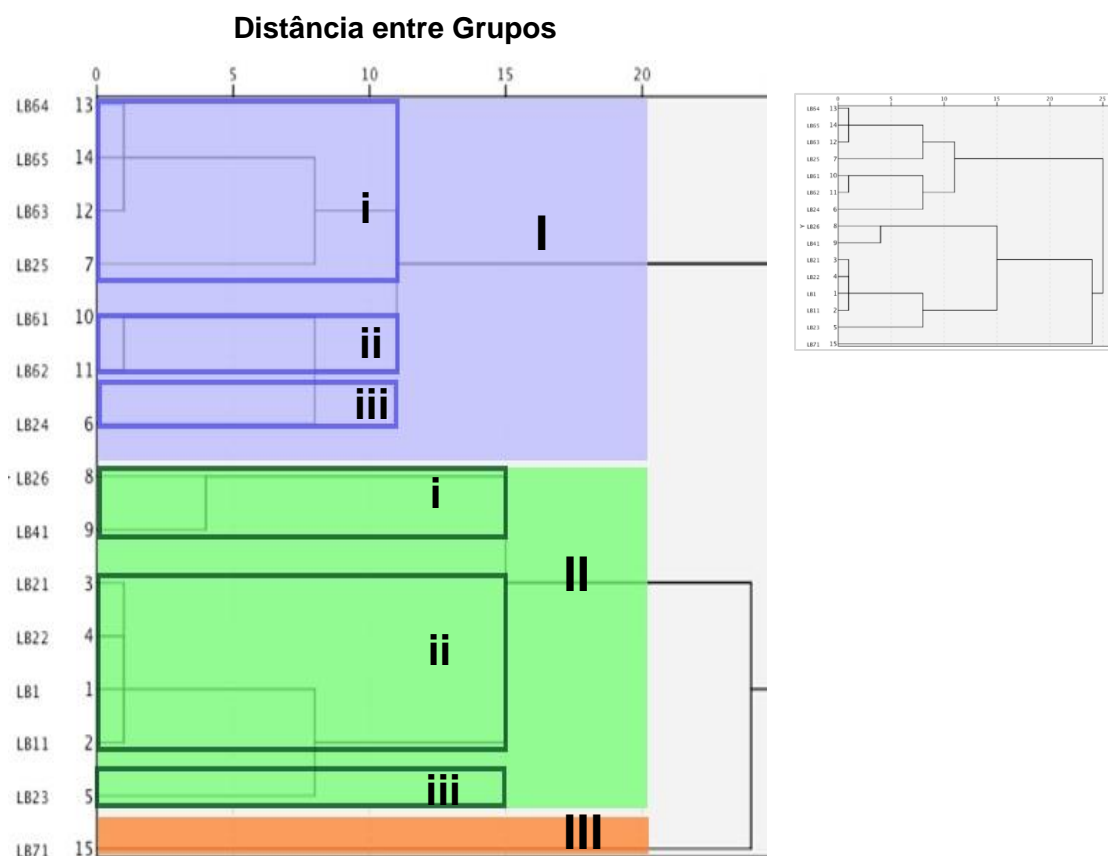
Assim, tendo em conta a Tabela 3.4, correspondente ao agrupamento efetuado por comparação direta, formaram-se três grupos para as amostras de caneta esferográfica (Grupo I, no qual se inserem as amostras com algum sinal e fluorescência, o Grupo II correspondente às amostras com espectros com picos definidos e o Grupo III às amostras que só apresentaram fluorescência). A cada grupo formado por comparação direta, foi atribuído o número de amostras por grupo, respetivamente, 40, 13 e 2.

No caso da análise de agrupamento hierárquico (Figura 3.7), foram consideradas as amostras de caneta esferográfica, nas quais se obtiveram picos definidos, dado que o recurso a este tipo de método para agrupamento envolve o cálculo de uma distância. Como tal, nas amostras em que não foi possível obter picos definidos (BK1 a BK9, BK21 a BK23, BK31 a BK33 a BK37, BK47, BK71, BK73, BK81 a BK83, BK106, BK111, BK112, BK116, BK121, BK122, BK126, BK131, BK146, BK151, BK176), consequentemente, não dispo de variáveis quantificáveis para o cálculo de uma distância, não é possível agrupá-las por este método. Como tal, a construção do

dendograma teve por base as amostras com espectros onde se identificaram picos com Número de onda bem definidos. Tendo em conta o agrupamento efetuado por análise de agrupamento hierárquico, das 13 amostras passíveis de serem analisadas por este método, foi possível a observação da formação de 2 grupos e de 2 subgrupos. No agrupamento por comparação direta, as referidas 13 amostras foram incluídas num mesmo grupo, o que prova o elevado grau de subjetividade inerente ao método de agrupamento por comparação direta.

Assim, face à análise dos resultados obtidos para as esferográficas por análise de agrupamento hierárquico, conclui-se que este método é mais eficiente na diferenciação de grupos, permitindo a formação de mais grupos e a formação de outros grupos dentro destes, os subgrupos.

### . Tinta líquida de cor azul (LB)



**Figura 3.8.** Dendrograma correspondente às amostras de caneta de tinta líquida de cor azul (LB), no qual se encontram representados três grupos (I a III) e seis subgrupos (i, ii e iii).

Da análise do dendograma obtido para as canetas de tinta líquida de cor azul, verificou-se a existência de três grupos, o Grupo I representado com cor azul, o Grupo II com cor verde e o Grupo III com cor laranja.

Pela observação do dendograma construído para as amostras de caneta de tinta líquida de cor azul (rollerball e gel), é possível verificar a formação de seis subgrupos.

A principal diferença entre Grupo I e o Grupo II está no número de picos observados e no Número de onda característico de cada pico. No Grupo I encontram-se amostras com, aproximadamente, 11; 12; 9 e 7 picos, o intervalo de Número de onda situa-se entre  $480 - 1529 \text{ cm}^{-1}$ . No Grupo II encontram-se amostras com, aproximadamente, com 2; 4 e 5 picos, sendo que o intervalo de Número de onda situa-se entre  $680 - 1528 \text{ cm}^{-1}$ .

A principal diferença que existe entre o Grupo III e os Grupos I e II, está essencialmente no intervalo de Número de onda que varia entre  $680 - 1538 \text{ cm}^{-1}$ .

O Grupo I é formado por sete amostras, destas amostras formaram-se 3 subgrupos, identificados como i, ii e iii (Figura 3.8). O subgrupo i é composto por 4 amostras, LB25, LB63, LB64 e LB65, e encontram-se as amostras com, aproximadamente, 11 e 12 picos correspondentes a um intervalo de Número de onda de  $489 - 1529 \text{ cm}^{-1}$ . Neste subgrupo encontram-se as amostras das marcas Uni Mitsubishi Pencil e de Linha Branca. No subgrupo ii encontram-se duas amostras, LB26 e LB41, da marca Uni Mitsubishi Pencil. A principal diferença deste subgrupo para o subgrupo i, reside no número de picos observados. O subgrupo iii é composto por uma amostra, LB24, da marca de Linha Branca, em que a principal diferença entre este subgrupo e os precedentes, está no número de picos observados e no Número de onda, embora o número de picos observados seja a diferença mais significativa, dando origem a incluir esta amostra num subgrupo distinto.

O Grupo II é formado por sete amostras, destas amostras formaram-se 3 subgrupos, identificados como i, ii e iii (Figura 3.8). O subgrupo i é composto por 2 amostras, LB26 e LB41, encontrando-se as amostras com, aproximadamente, 4 e 5 picos, correspondentes a um intervalo de Número de onda entre  $680 - 1527 \text{ cm}^{-1}$ . Neste subgrupo incluem-se as marcas de Linha Branca e Paper Mate. O subgrupo ii é formado por quatro amostras, LB1, LB11, LB21 e LB22, e a diferença deste subgrupo para o subgrupo i está no intervalo de Número de onda, que no subgrupo ii situa-se entre  $1304 - 1528 \text{ cm}^{-1}$ . Incluem-se no subgrupo ii as marcas de Linha Branca, Bic e Pentel. O subgrupo iii é

formado por uma única amostra, LB23, da marca de Linha Branca e a principal diferença deste para os precedentes, encontra-se no número de picos observados, correspondentes a  $1340\text{ cm}^{-1}$  e  $1528\text{ cm}^{-1}$ .

No Grupo III não há formação de subgrupos, sendo este Grupo composto por uma única amostra, LB71, da marca PARKER.

Assim, tendo em conta a Tabela 3.4 o agrupamento por comparação direta, resultou na formação de 3 Grupos para as amostras de tinta líquida de cor azul (Grupo I, no qual se inserem as amostras com algum sinal e fluorescência, o Grupo II correspondente às amostras com espectros com picos bem definidos, o Grupo III às amostras que só apresentam fluorescência). A cada grupo formado por comparação direta (Tabela 3.4), foi atribuído o número de amostras por grupo de, respetivamente, 1, 15 e 1.

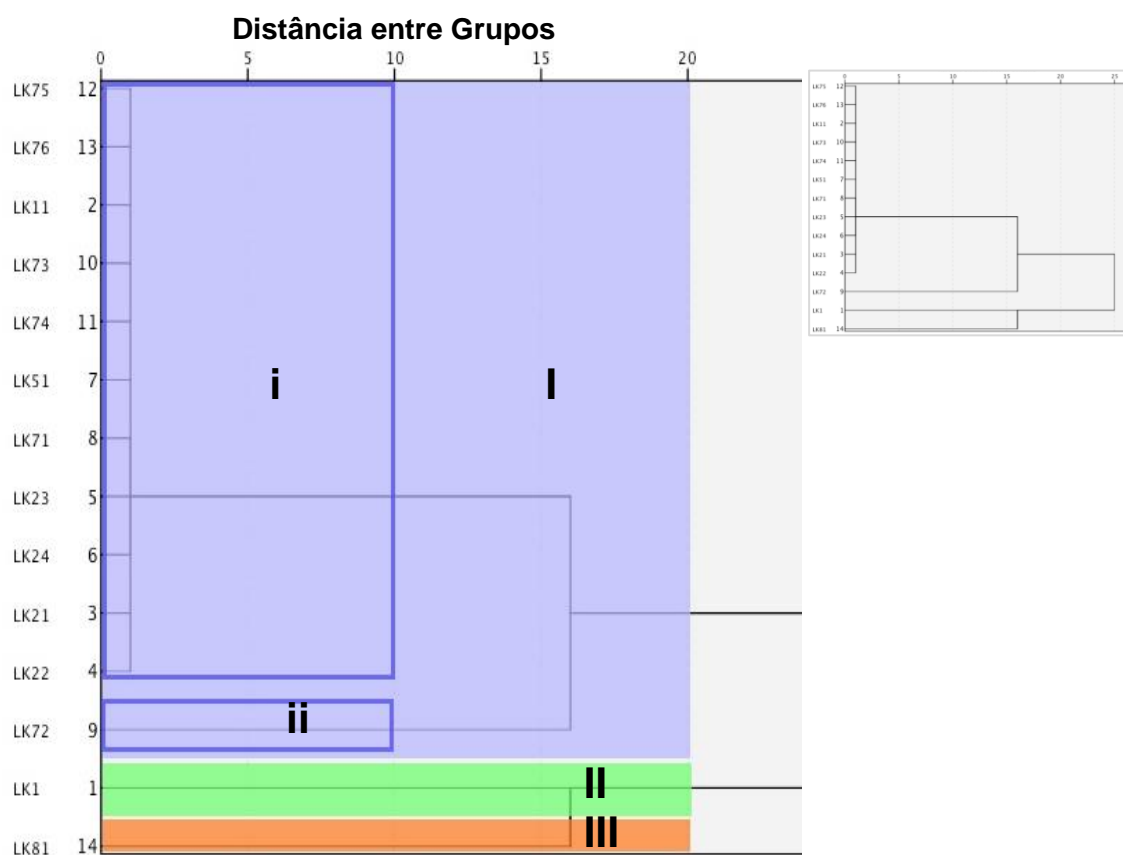
No caso da análise de agrupamento hierárquico (Figura 3.8) foram consideradas as amostras de caneta de tinta líquida de cor azul, nas quais se obtiveram picos definidos, dado que o recurso a este tipo de método de agrupamento envolve o cálculo de uma distância, as amostras LB27 e LB51, não foram representadas no dendograma. Assim, a construção do dendograma para as canetas de tinta líquida de cor azul, teve por base as amostras com espectros de picos definidos, em que cada pico corresponde um determinado Número de onda.

Em suma, do agrupamento efetuado por análise de agrupamento hierárquico, das 15 amostras passíveis de serem analisadas por este método, foi possível observar a diferenciação de 3 grupos e 6 subgrupos.

No agrupamento por comparação direta (Tabela 3.4), as 15 amostras foram incluídas num mesmo grupo, provando o elevado grau de subjetividade inerente ao método de agrupamento por comparação direta.

Conclui-se que pela análise de agrupamento hierárquico, é possível obter uma maior diferenciação e organização dos dados, o que torna este método mais adequado quando há um elevado número de amostras para analisar. No caso das canetas de tinta líquida de cor azul, para além da formação de mais grupos, foi possível uma maior organização dos dados através da formação de subgrupos.

## . Tinta líquida de cor preta (LK)



**Figura 3.9:** Dendrograma correspondente às amostras de caneta de tinta líquida de cor preta (LK), no qual se encontram representados três grupos (I a III) e dois subgrupos (i e ii).

Da análise do dendrograma obtido para as canetas de tinta líquida de cor preta, verificou-se a existência de três grupos, o Grupo I realçado com cor azul, o Grupo II com cor verde e o Grupo III com cor laranja.

Pela observação do dendrograma construído para as amostras de caneta de tinta líquida de cor preta (rollerball e gel) é possível verificar a formação de dois subgrupos. Como tal, será efetuada uma análise pormenorizada aos grupos e subgrupos formados para as amostras do referido instrumento gráfico.

A principal diferença entre o Grupo II e os Grupos I e III está no número de picos observados. No Grupo II encontra-se uma única amostra com um pico com Número de onda de  $1532\text{ cm}^{-1}$ . O Grupo I é composto por amostras que apresentam 2 ou 3 picos e o Grupo III é formado por uma única amostra com 2 picos. A diferença entre os Grupos I e III está fundamentalmente no Número de onda correspondente a cada pico.

No Grupo I o intervalo de Número de onda situa-se entre  $1371 - 1747 \text{ cm}^{-1}$ , no Grupo III existem 2 picos com Número de onda de  $1336 \text{ cm}^{-1}$  e  $1538 \text{ cm}^{-1}$ . O Grupo I é formado por doze amostras, destas amostras formaram-se 2 subgrupos, identificados como i e ii (Figura 3.9). O subgrupo i é composto por 11 amostras, LK11, LK21 a LK24, LK51, LK71, LK73 a LK76 e encontram-se as amostras com 2 picos, correspondentes a um intervalo de Número de onda de  $1371 - 1533 \text{ cm}^{-1}$ . Neste subgrupo encontram-se as amostras das marcas Pentel, de Linha Branca, ZEBRA e Uni Mitsubishi Pencil. O subgrupo ii é formado por uma única amostra, LK72, da marca Uni Mitsubishi Pencil. A principal diferença deste subgrupo para o subgrupo i, reside no número de picos e consequentemente no intervalo de Número de onda, sendo que no subgrupo ii esse intervalo situa-se nos  $1372 - 1747 \text{ cm}^{-1}$ .

O Grupo II é formado por uma única amostra, LK1, da marca Bic e com Número de onda de  $1532 \text{ cm}^{-1}$ , portanto, neste grupo não há formação de subgrupos. No Grupo III não há formação de subgrupos, sendo este grupo composto por uma única amostra, LK81, da marca PARKER e com Número de onda de  $1336 \text{ cm}^{-1}$  e  $1538 \text{ cm}^{-1}$ .

Pela análise da Tabela 3.4, o agrupamento por comparação direta resultou na formação de 2 Grupos (Grupo I, no qual se inserem as amostras com picos definidos, o Grupo II correspondente às amostras que apresentavam algum sinal e fluorescência). A cada grupo formado por comparação direta (Tabela 3.4), foi atribuído o número de amostras por grupo de, respetivamente, 14 e 3.

No caso da análise de agrupamento hierárquico (Figura 3.9) foram consideradas as amostras de caneta e tinta líquida de cor preta, nas quais se obtiveram picos definidos, dado que o recurso a este tipo de método de agrupamento envolve o cálculo de uma distância. Assim, a construção do dendograma teve por base as amostras de caneta de tinta líquida de cor preta com espectros com picos definidos, portanto, as amostras LK25, LK41 e LK61, não foram representadas no dendograma por não se dispor de variáveis quantificáveis para o cálculo da distância entre grupos, que permitisse o agrupamento destas recorrendo a este método.

Pelo agrupamento efetuado por análise de agrupamento hierárquico, das 14 amostras suscetíveis de serem analisadas por este método, foi possível observar a diferenciação de 3 grupos e 2 subgrupos. De uma forma resumida, nas Tabelas 3.5 a 3.7 encontram-se os grupos formados utilizando a análise de agrupamento hierárquico.



**Tabela 3.5.** Formação dos grupos por análise de agrupamento hierárquico para as amostras de esferográfica (BK).

Amostras	Marca	Grupos	Subgrupos	Presença de sinal	Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )	Fluorescência	Patamares
<b>BK3, BK4, BK4_E, BK38, BK91, BK92, BK101, BK161, BK166 e BK171</b>	Bic, Linha Branca, Mab, PLUS B-2, MONTE LEMA, AURORA, Rotring	<b>I</b>	<b>i</b>	SIM	744 – 1542	NÃO	ACE
<b>BK 72</b>	Pelikan		<b>ii</b>				AE
<b>BK136, BK137 e BK156</b>	Uni Mitsubishi Pencil, A.G. SPALDING BROS.	<b>II</b>	-	SIM	1316 – 1621	NÃO	BDF

**Tabela 3.6.** Formação dos grupos por análise de agrupamento hierárquico para as amostras de tinta líquida de cor azul (LB).

Amostras	Marca	Grupos	Subgrupos	Presença de sinal	Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )	Fluorescência	Patamares
<b>LB64, LB65, LB63, LB25</b>	Uni Mitsubishi Pencil, Linha Branca	<b>I</b>	<b>i</b>	SIM	489 – 1529	NÃO	ABCDEFGJKMN ACDEFGIJKMN
<b>LB61, LB62</b>	Uni Mitsubishi Pencil		<b>ii</b>		480 - 1525		ABCDEGKMN

Amostras	Marca	Grupos	Subgrupos	Presença de sinal	Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )	Fluorescência	Patamares
<b>LB24</b>	Linha Branca	<b>I</b>	<b>iii</b>		680 - 1525		CDEGKMN
<b>LB26, LB41</b>	Linha Branca, Paper Mate	<b>II</b>	<b>i</b>	SIM	680 - 1527	NÃO	CDKN CDKLN
<b>LB21, LB22, LB1, LB11</b>	Linha Branca, Bic, Pentel		<b>ii</b>		1304 - 1528		JKMN
<b>LB23</b>	Linha Branca		<b>iii</b>		1340 e 1528		KN
<b>LB71</b>	PARKER	<b>III</b>	-	SIM	676 - 1538	NÃO	CDEHJKO

**Tabela 3.7.** Formação dos grupos por análise de agrupamento hierárquico para as amostras de tinta líquida de cor preta (LK).

Amostras	Marca	Grupos	Subgrupos	Presença de sinal	Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )	Fluorescência	Patamares
<b>LK75, LK76, LK11, LK73, LK74, LK51, LK71, LK23, LK24, LK21, LK22</b>	Uni Mitsubishi Pencil, Pentel, ZEBRA, Linha Branca	<b>I</b>	<b>i</b>	SIM	1371 - 1538	NÃO	BC
<b>LK72</b>	Uni Mitsubishi Pencil		<b>ii</b>		1372, 1534, 1747		BCD
<b>LK1</b>	BIC	<b>II</b>	-	SIM	1532	NÃO	C
<b>LK81</b>	PARKER	<b>III</b>	-	SIM	1336 e 1538	NÃO	AC

Da análise da Tabela 3.5, verifica-se que as amostras esferográfica de cor preta (BK) da mesma marca encontram-se no mesmo grupo e subgrupo, nomeadamente, as amostras da marca Bic e mab. Verificou-se que as amostras da marca Uni Mitsubishi Pencil fazem parte do mesmo grupo, o Grupo II.

A observação da Tabela 3.6 referente às amostras de tinta líquida de cor azul (rollerball e gel) permitiu verificar que as amostras da marca de Linha Branca apresentam-se distribuídas pelos Grupos I e II em diferentes subgrupos. Esta diversidade no agrupamento das amostras de marca de Linha Branca deve-se ao facto, possivelmente, de haver uma maior diversidade de compostos químicos adicionados, que difere de fabricante. Aquando da análise destas amostras por Espectroscopia de Raman, foi visível que algumas apresentavam placas brilhantes, que muitas vezes era difícil distinguir o traçado da tinta devido ao brilho excessivo, o que poderá ter influenciado o agrupamento destas em subgrupos.

Pela análise da Tabela 3.6, verifica-se ainda que as amostras Uni Mitsubishi Pencil encontram-se no mesmo grupo, mas diferem nos subgrupos (Grupo I e subgrupos i e ii). Todas elas são canetas rollerball e segundo a ficha de identificação das mesmas, são consideradas como antifraude.

Da observação da Tabela 3.7, verifica-se que as amostras da marca Uni Mitsubishi Pencil apesar de estarem no mesmo grupo encontram-se em subgrupos distintos.

Em suma, apesar da diversidade de tintas e de fabricantes e sabendo que canetas da mesma marca nem sempre têm composição química idêntica, apesar disso, verificou-se que para as amostras de tinta líquida de cor azul e preta, nomeadamente LB71 e LK81, ambas foram agrupadas isoladamente, isto é, no Grupo III (Tabela 3.3 e Tabela 3.4). Curiosamente, verifica-se que são da mesma marca e modelo, PARKER, Rollerball Refill 0,8mm Blue Medium e Rollerball Refill 0,8mm Black Medium.

Nas tabelas D1 a D3, do Anexo D, encontram-se as variáveis utilizadas na construção dos dendogramas usando o programa estatístico SPSS23. Os espectros médios correspondentes aos grupos formados por análise de agrupamento hierárquico, para cada tipo de tinta, encontram-se no Anexo E.

### 3.3. Caracterização química das tintas dos instrumentos manuais de escrita em estudo

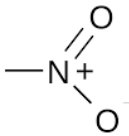
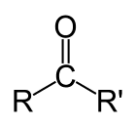
A Espectroscopia de Raman tem provado ser uma ferramenta muito útil na análise forense de várias provas, incluindo a identificação de corantes e pigmentos numa determinada tinta. No entanto, a identificação de um corante ou pigmento requer uma bateria de testes, nomeadamente a análise das amostras com diferentes comprimentos de onda e a utilização de técnicas analíticas complementares à Espectroscopia de Raman. Tal, permite obter informações úteis para a criação de um perfil global da composição química de uma tinta.<sup>[52]</sup>

Como já referido no Capítulo 1, a tinta dos instrumentos manuais de escrita, é uma solução líquida ou semilíquida que contém corantes e/ou pigmentos, solventes, resinas e outros ingredientes que podem ser orgânicos ou inorgânicos.

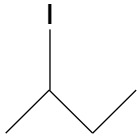
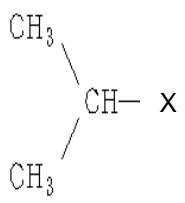
Face ao exposto, tendo em conta que no presente trabalho apenas foi utilizado um comprimento de onda (685 nm) na análise das amostras em estudo, pretende-se efetuar a caracterização química pela identificação dos principais grupos funcionais presentes, com vista a reconhecer a composição química aproximada dos instrumentos manuais de escrita (Tabelas 3.8 a 3.10). A identificação dos principais grupos funcionais foi feita recorrendo à análise qualitativa dos espectros de Raman obtidos, por comparação com valores de Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) disponíveis em tabelas na bibliografia consultada.

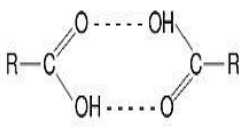
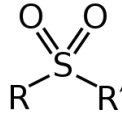
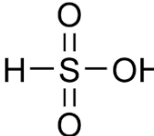
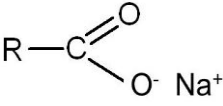
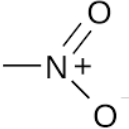
**Tabela 3.8.** Identificação dos grupos funcionais nas amostras de esferográfica.<sup>[40, 53]</sup>

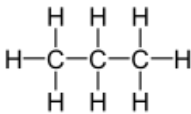
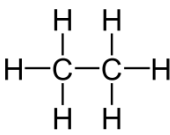
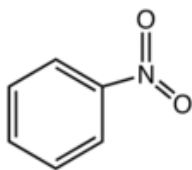
Amostras	Nº de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo Funcional	Fórmula de Estrutura	Ligações/Vibrações
<b>BK3,BK4,BK4_E,BK38,BK72,BK9,BK92,BK101,BK161,BK166,BK171</b>	744 - 749	Compostos Halogenados	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{X} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (X = Cl, Br e F)	Elongação C - X
<b>BK136, BK137,BK156</b>	1316 - 1319	Ácidos Carboxílicos	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$	Elongação C - O

Amostras	Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional	Fórmula de Estrutura	Ligações/Vibrações
BK3,BK4,BK4_E, BK38BK91,BK92, BK101,BK161, BK166,BK171	1331 -1339	Compostos azotados α,β insaturados		Elongação
BK3,BK4,BK4_E, BK38,BK72,BK91, BK92,BK101,BK161 , BK166,BK171	1533 - 1542	Compostos azotados	R – NO <sub>2</sub>	Elongação assimétrica
BK136, BK137,BK156	1618 - 1621	Cetonas		Elongação C = O

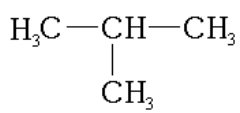
**Tabela 3.9.** Identificação dos grupos funcionais nas amostras de tinta líquida de cor azul.<sup>[40, 53]</sup>

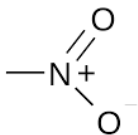
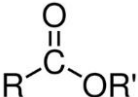
Amostras	Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional	Fórmula de Estrutura	Ligações/Vibrações
LB25,LB61,LB6, LB63,LB64,LB65	484 - 489	Compostos Halogenados (iodo alcanos secundários)		Elongação C - I
LB24,LB25,LB26, LB41LB61,LB62, LB63,LB64,LB65, LB71	594 - 747	Compostos Halogenados	 (X = Cl, Br e F)	Elongação C - X

Amostras	Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional	Fórmula de Estrutura	Ligações/Vibrações
LB24, LB25, LB61, LB62, LB63, LB64, LB65, LB71	949 - 954	Dímero de Ácido Carboxílico		Deformação fora do plano OH....O
LB24, LB25, LB61, LB62, LB63, LB64, LB65	1141	Sulfonas		Elongação simétrica SO <sub>2</sub>
LB71	1185	Compostos de Silício	Si – O – CH <sub>3</sub>	Deformação assimétrica no plano Si – O
LB25	1200	Ácido sulfônico		Elongação S = O
LB25, LB63, LB64, LB65, LB71	1304	Sais derivados de Ácido Carboxílico		Elongação
	1306			
	1349			
LB1, LB11, LB21, LB22, LB23, LB24, LB25, LB26, LB41, LB61, LB62, LB63, LB64, LB65, LB71	1335 - 1341	Compostos azotados α,β insaturados		Elongação assimétrica
	1521 - 1529			

Amostras	Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional	Fórmula de Estrutura	Ligações/Vibrações
LB24, LB61, LB62, LB64, LB65	1446 - 1449	Compostos Alifáticos		Deformação assimétrica de H alifáticos  C – H
LB11, LB21, LB25, LB63	1450 - 1460	Compostos Alifáticos		Deformação simétrica de H alifáticos C-H
LB41	1387	Compostos nitro aromáticos		Elongação assimétrica NO <sub>2</sub>

**Tabela 3.10.** Identificação dos grupos funcionais nas amostras de tinta líquida de cor preta.<sup>[40, 53]</sup>

Amostras	Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional	Fórmula de Estrutura	Ligações/Vibrações
LK11, LK21, LK22, LK23, LK24, LK51, LK71, LK72, LK73, LK74, LK75, LK76	1371 - 1374	CH <sub>3</sub>		Deformação simétrica CH <sub>3</sub>
LK1, LK11, LK21, LK22, LK23, LK24, LK51, LK71, LK72, LK73, LK74, LK75, LK76, LK81	1530 - 1538	Compostos azotados	R – NO <sub>2</sub>	Elongação assimétrica

Amostras	Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional	Fórmula de Estrutura	Ligações/Vibrações
<b>LK81</b>	1336	Compostos azotados α,β insaturados		Elongação assimétrica
<b>LK72</b>	1747	Ésteres		Elongação C – O - C = O

Após a análise das Tabelas 3.8; 3.9 e 3.10, verifica-se que os principais grupos funcionais identificados nas amostras em estudo são compostos halogenados, ácidos carboxílicos ou derivados destes, compostos azotados, cetonas, sulfonas, compostos de silício, ácido sulfónico, compostos alifáticos, compostos nitro aromáticos e ésteres. A observação das referidas Tabelas permitiu verificar que os compostos halogenados estão presentes tanto nas amostras de esferográficas de cor preta como nas amostras de tinta líquida de cor azul (rollerball e gel). Os compostos azotados estão presentes nas amostras de esferográficas e nas amostras de tinta líquida de cor azul e preta. É de salientar que nas amostras LB71 e LB81, ambas da marca PARKER, foi identificado o mesmo grupo funcional, ou seja, compostos azotados.

Assim, pelos resultados obtidos para as amostras em estudo confirma-se a dificuldade inerente à análise de uma determinada tinta, especialmente nas amostras designadas como Linha Branca, dada a grande variedade de compostos químicos adicionados na produção das mesmas.



## 4. Conclusão e Perspetivas Futuras

Dado o aumento exponencial de casos de enorme complexidade na investigação criminal, houve a necessidade de desenvolver e reinventar novas metodologias em conjunto com outras áreas de atuação. A análise de documentos representa sem dúvida uma mais-valia na prática quotidiana. Com o crescente aumento de crimes envolvendo documentos, com técnicas cada vez mais sofisticadas utilizadas na falsificação de documentos, exige por parte do Laboratório de Polícia Científica (LPC) a utilização de técnicas mais rápidas e eficientes.

A análise de tintas de instrumentos manuais de escrita surge com frequência no LPC, sendo de enorme interesse sob o ponto de vista forense.

Assim, neste trabalho foram estudadas 89 amostras de tintas de instrumentos manuais de escrita, entre as quais se incluem amostras de tinta de esferográficas e de canetas rollerball e gel de cores preta e azul, provenientes de 24 marcas distintas, utilizando como técnica a Espetroscopia de Raman.

As amostras em estudo foram analisadas e agrupadas, para facilitar e simplificar a análise. Utilizou-se dois métodos para o agrupamento, um com base na comparação direta dos espectros, recorrendo à similaridade espectral, tendo-se formado 3 grupos para as amostras de esferográfica e 5 grupos para as amostras de rollerball e de gel. De forma a minimizar o erro associado a este método, dado ter um carácter subjetivo, portanto, apresentado algumas limitações, foi efetuado outro sistema de agrupamento.

Assim, recorreu-se à análise de agrupamento hierárquico (HCA). Para tal, foram previamente selecionadas variáveis referentes às informações fornecidas utilizando a Espetroscopia de Raman, tais como o Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), a existência ou não de fluorescência e posteriormente foi criada uma variável adicional, a qual foi designada por patamares. A aplicação da HCA conduziu à formação de 2 grupos para as amostras de esferográficas e 6 grupos para as amostras de rollerball e de gel de cores preta e azul. No entanto, apesar do número total de grupos obtido pelos dois métodos de agrupamento ser o mesmo, a HCA possibilitou a divisão adicional das amostras em subgrupos.

Nem todas as amostras analisadas foi possível obter espectros com picos bem definidos, obtiveram-se amostras onde se observou fluorescência e amostras onde se obtiveram espectros com fluorescência e algum sinal, simultaneamente, portanto, espectros sem picos bem definidos.

No entanto, apesar de não se ter observado bons resultados com estas amostras, não são de todo resultados menos importantes. A aplicação de outras técnicas complementares à Espetroscopia de Raman, como por exemplo, a Espetroscopia Raman de superfície amplificada (SERS), se aplicada nas referidas amostras poderíamos ter resultados satisfatórios, dado que se trata de uma técnica com enorme sensibilidade atuando na superfície das moléculas, podendo melhorar o sinal de Raman e detetar moléculas individualmente.

Foi ainda efetuada uma caracterização química, numa tentativa de identificar os principais grupos funcionais presentes nas amostras em estudo. Nas amostras de esferográfica os principais grupos funcionais identificados foram: compostos halogenados, derivados de ácidos carboxílicos, compostos azotados e cetonas. Nas amostras de tinta líquida (rollerball e de gel) identificaram-se compostos halogenados, compostos azotados, compostos aromáticos e ésteres, como os principais grupos funcionais.

Assim, neste trabalho pretendeu-se investigar um pouco mais a técnica de Espetroscopia de Raman, no entanto, a grande dificuldade observada foi na análise das esferográficas de cor preta. Pode dever-se ao tipo de tinta, bem como à pouca sensibilidade do equipamento utilizado. Apesar de esta técnica apresentar vantagens como a alta capacidade de identificar compostos químicos, não haver a necessidade de prévia preparação da amostra, ser um exame rápido e considerado não destrutivo, também é de salientar que apresenta limitações, tais como a fluorescência que tende a mascarar alguns picos existentes num espectro, que pode levar a falsas conclusões. Como tal, o ideal neste tipo de análises, recorrendo à espetroscopia de Raman, seria a utilização de vários comprimentos de onda e não apenas um, para garantir a máxima confiabilidade nos resultados.

A aplicação da Espetroscopia de Raman em conjunto com outras técnicas possibilitará uma maior eficiência na análise e caracterização de tintas de instrumentos manuais de escrita, como a aplicação da Microespectrofotometria, Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), a Cromatografia gasosa e a Cromatografia líquida de alta eficiência, entre outras.

A aplicação destas técnicas, apesar de algumas delas serem de carácter destrutivo ou semi – destrutivo, poderá permitir a reformulação de novos grupos pela análise de agrupamento hierárquico, utilizando as amostras de tinta alvo de estudo no presente trabalho.

Uma das lacunas encontradas durante a elaboração do presente trabalho, foi a inacessibilidade a bases de dados para o efeito, apesar de existirem, o acesso às mesmas era restrito, o que dificulta a investigação.

Como tal, o próximo passo para investigações futuras, seria a criação de uma base de dados utilizando como amostras as tintas analisadas no presente trabalho.

No entanto, apesar de cada vez mais se utilizarem ferramentas mais complexas e sofisticadas na análise de documentos, em virtude do enorme avanço nas metodologias científicas, a avaliação rigorosa por parte do perito forense será sempre indispensável.



## 5. Bibliografia

- [1] Gondra, M. E. Tesis Doctoral *Avances analíticos en la datación forense de tintas y documentos*. Universidade del País Vasco, Espanha, 2014.
- [2] Fernandes, C. & Nunes., J. *Documentoscopia* in *O que são as Ciências Forenses? Conceitos, Abrangência e Perspectivas Futuras*, RJ Dinis – Oliveira e T. Magalhães, (ed) Lidel (Pactor), Portugal, 2016, pp 59-66.
- [3] *Polícia Judiciária*: Laboratório de Policia Científica. [online]  
<http://www.policiajudiciaria.pt/PortalWeb/page/%7B56EA791D-D759-489E-BDEE7D51C857EFE5%7D>. Consultado a 07 de janeiro de 2016.
- [4] Pinheiro, M.F. *CSI Criminal*. Edições Universidade Fernando Pessoa, Porto, 2008, pp 157 – 158.
- [5] Hilton, O. *Scientific Examination of Questioned Documents*. Edição Revista. Editora Elsevier, Londres, Reino Unido, 1993.
- [6] Gondra, M.E., & Grávalos, G.R. *Instrumentos de escritura manual y sus tintas*. (vol.1) La Rocca, 2010, pp 30 – 119.
- [7] Day, S.P., Ellen D., & Davies, C. *Scientific Examination of Documents: methods and techniques*. 3ª Ed. CRC Press, Flórida, USA, 2006.
- [8] Bruni, A.T., Velho J.A., & Oliveira M. *Fundamentos de Química Forense – Uma análise prática da química que soluciona crimes*. Millennium editora, 2012, pp 18-31.
- [9] Braz, A., Lopez-Lopez, M., & Garcia-Ruiz C. *Studying the variability in the Raman signature of writing pen inks*. Forensic Sci Int, 245, 2014, pp 38 - 44.
- [10] Braz, A. Tesis Doctoral “Investigating current challenges in forensic ink analysis by Raman spectroscopy”.Universidad de Alcalá, Espanha, 2014.
- [11] Inácio, F. Tese de Mestrado “Análise e caracterização de tintas de instrumentos de escrita por Microespectrofotometria: construção de uma Base de Dados”. Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal, 2015.
- [12] Gomes, T. Tese de Mestrado “Análise de toners remanufaturados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)”. Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal, 2015.

- [13] Assis, A.C., et al. *Diamond cell Fourier transform infrared spectroscopy transmittance analysis of black toners on questioned documents*. Forensic Sci Int, 214 (1-3), 2012, pp 59-66.
- [14] Santos, E. *Código de Processo Penal*. Home Page Jurídica, 2015, p 80.
- [15] Santos, E. *Código Penal*. Home Page Jurídica, 2015, pp 125-128.
- [16] Matos, L. *Origem Materiais Comparação*. Polícia. Judiciária, 1993, pp 13-16.
- [17] Brunelle, R.L., & Crawford K.R. *Advances in the Forensic Analysis and Dating of Writing Ink*. Charles C Thomas Publisher, USA, 2003.
- [18] Kelly, J.S., & Lindblom B.S. *Scientific Examination of Questioned Documents*. 2ª Ed. CRC Press, 2006.
- [19] Brunelle, R.L. *Ink Analysis*. Siegel, J.A., & Saukko P.J, *Encyclopedia of Forensic Sciences*, Elsevier Science, 3 (1 - 3), 2012.
- [20] Moldova, G., & Evans, D.R. *Ballpoint: A Tale of Genius and Grit, Perilous Times, and the Invention that Changed the Way We Write*. Steerforth Press, 2012.
- [21] Day, L., & McNeil I. *Biographical Dictionary of the History of Technology*. Taylor & Francis, 2002.
- [22] Snape, K. *Determination of the direction of ball-point pen motion from the orientations of burr striations in curved pen strokes*. Journal of Forensic Science, 25(2), 1980, pp 386-389.
- [23] Koppenhaver, K. *Forensic Document Examination: principles and practice*. Humana Press Inc. Nova Jersey, EUA, 2007.
- [24] Mazzella, W.D., & Buzzini P. *Raman spectroscopy of blue gel pen inks*. Forensic Sci Int, 152 (2-3), 2005, pp 241-7.
- [25] Gellyroll. [Online]. <http://www.gellyroll.com/history/>. Consultado a 15 de março de 2016.
- [26] Neumann, C., & Mazzella W. *Forensic sciences/questioned documents*. Encyclopedia of Analytical Science, (vol.3) Editora Elsevier, 2005, pp 465-471.
- [27] Kobilinsky, L.F., & Levine L. *Forensic chemistry handbook*. John Wiley & Sons, New Jersey, EUA, 2012.

[28]Sigma-Aldrich.[Online].<http://www.sigmaaldrich.com/portugal.html>.

Consultado a 20 de fevereiro de 2016..

[29] Chemistry World. [Online].

<http://www.rsc.org/chemistryworld/Issues/2003/March/inkchemistry.asp>.

Consultado a 15 de abril de 2016.

[30] Denman, J., A., et al. *Organic and inorganic discrimination of ballpoint pen inks by ToF-SIMS and multivariate statistics*. Editora Elsevier, 256(7), 2010, pp 2155-2163.

[31] Dallmayer, A., Buchner, H., & J., H., Bögler. *Characterization of ballpoint pen inks by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry*. Journal of Forensic Science, 50 (5), 2005.

[32] Atkins, P., W., & L., Jones. *Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. Editora Bookman, 2009.

[33] Cantu, A., A., LaPorte, G., M, & Wilson, J., D. *Differentiation of black gel inks using optical and chemical techniques*. Journal of Forensic Science, 49(2), 2004, pp 1-7.

[34] Williams, D., & Mazzela B. *A Study to investigate the evidential value of blue gel pen ink*. Journal of Forensic Science, 48(2), 2003, pp 275-482.

[35] Gernandt, M., & Urlaub, J. *An introduction to the gel pen*. Journal of Forensic Science, 41(3), 1996, pp 503-504.

[36] Calcerrada, M., & Garcia-Ruiz C. *Analysis of Questioned Documents: a review*. Editora Elsevier, 853, 2015, pp 143-66.

[37] Claybourn, M., & Ansell M. *Using Raman spectroscopy to solve crime: inks, questioned documents and fraud*. Science & justice, 40 (4), 2000, pp 261-271.

[38] Andermann, T. *Raman Spectroscopy of Ink on paper*. Problems of Forensic Sciences, 46, 2001, pp 335-344.

[39] Ferraro, J.R. *Introductory Raman Spectroscopy*. Academic Press, 2003.

[40] Smith, E., & Dent G. *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. John Wiley & Sons, 2013.

- [41] Seifar, R.M., et al. *Applicability of surface-enhanced resonance Raman scattering for the direct discrimination of ballpoint pen inks* *Electronic Supplementary Information. Analytical Chemistry*, 126(8), 2001, pp 1418-1422.
- [42] Buzzini, P., & Suzuki, E. *Forensic applications of Raman spectroscopy for the analyses of pigments and dyes in ink and paint evidence*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 47 (1), 2016, pp 16 - 27.
- [43] Zięba, J., & Kunicki, M. *Application of the micro-FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy and XRF method examination of inks*. *Forensic Science International*, 158 (2), 2006, pp 164-172.
- [44] Kunicki, M., Fabianska, E., & Parczewski, A. *Raman Spectroscopy supported by optical methods of examination for the purpose of differentiating blue gel pen inks*. *Problems of Forensic Sciences*, 95, 2013, pp 627 – 641.
- [45] Souza, F., Honorato, R., S., & Juan, A. *Use of Raman spectroscopy and chemometrics to distinguish blue ballpoint pen inks*. *Forensic Science International*, 249, 2015, pp 73-82.
- [46] Chalmers, J.M., Edwards, H., G., & Hargreaves, M., D. *Infrared and Raman spectroscopy in forensic science*. John Wiley & Sons, USA, 2012.
- [47] Schrader, B. *Infrared and Raman Spectroscopy: methods and applications*. John Wiley & Sons, USA, 2008.
- [48] McCreery, R.L. *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. (vol. 225), John Wiley & Sons, 2005.
- [49] Atkins, P., De Paula J. *Físico-química*. Tradução, Silva E., et al., 8ª Ed., vol. 1, Livros Técnicos e Científicos (LTC), Rio de Janeiro, Brasil, 2008, pp 388 – 415.
- [50] Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, 2009.
- [51] Wu, H., et al. *In vivo lipidomics using single-cell Raman spectroscopy*. *Proceedings of the National Academy of Sciences, USA*, 108(9), 2011, pp. 3809-3814.



[52] Buzzini, P., & Suzuki, E. *Forensic applications of Raman spectroscopy for the in situ analyses of pigments and dyes in ink and paint evidence*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 47(1), 2016, pp. 16-27.

[53] Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. 3<sup>a</sup> Ed. John Wiley & Sons, 2001.

### **5.1. Bibliografia de imagens**

[i] NCForenses – Ciências Forenses, Lda. Imagens cedidas a 22 de abril de 2016.

[ii] National Geographic. [Online].

<http://viajeaqui.abril.com.br/national-geographic/edicoes-anteriores/2014>

Consultado a 14 de maio de 2016.

[iii] Foster + Freeman. [Online]

<http://www.fosterfreeman.com/questioned-document-examination/foram-col-180-a-range-of-raman-spectrometers.html>. Consultado a 04 de abril de 2016.

[iv] Freeman, F. *Intruccion Manual & User Guide: Raman Spectral Comparator Foram 682 – 2*. Foster + Freeman, Manual 04, July 2003.

[v] BWTEK. [Online].

<http://bwtek.com/Raman-theory-of-raman-scattering/>. Consultado a 20 de junho de 2016.



<b>6. Anexos</b>	Pág.
<b>Anexo A.</b> Tabelas com os dados das amostras de tinta dos instrumentos manuais de escrita em estudo.	72
<b>Anexo B.</b> Características espectrais das amostras em estudo e dos correspondes instrumentos gráficos.	88
<b>Anexo C.</b> Grupos formados pela comparação direta dos espectros	108
<b>Anexo D.</b> Variáveis escolhidas para a construção dos dendogramas	116
<b>Anexo E.</b> Grupos formados pela análise de agrupamento hierárquico (HCA)	120



**Anexo A.** Tabelas com os dados das amostras de tinta dos instrumentos manuais de escrita em estudo.

**Tabela A.1.** Dados relativos à recolha de tinta de esferográficas de cor preta (BK).

Código	Lote/Referência	Nº da carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
BK1	0070330129665 / -----	08 14 33 33 33 02 XS	Papelaria Solução,FCT.UNL Campus da Caparica	09-10-2014	30-01-2015	03/12/2015	-----
BK2	-----	35 13 33 33 33 02 XS	Armação de Pêra (Algarve)	10-12-2014	30-01-2015	03/12/2015	-----
BK3	-----	Ilegível	Desconhecido	Anterior a 2014	30-01-2015	03/12/2015	-----
BK4		26 99 33 33 39 11 MK	Desconhecido	Anterior a 2014	30-01-2015	03/12/2015	-----
BK5	-----	06 05 33 33 33 10 VK	Desconhecido	Anterior a 2014	30-01-2015	03/12/2015	-----
BK6	-----	Não tem	Desconhecido	Anterior a 2014	30-01-2015	03/12/2015	-----

Código	Lote/Referência	Nº da carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
BK7		23 03 33 33 33 20 VK	Roménia	Setembro de 2004	30-01-2015	03/12/2015	-----
BK8		A carga não sai da amostra	LPC (Lisboa) –Área dos Documentos	Anterior a 2015	19-02-2015	03/12/2015	-----
BK9	-----	23 14 33 33 33 01 XS	FCT.UNL, Campus da Caparica	12.02-2015	24-02-2015	07/12/2015	-----
BK21	-----	(Pentel ϕ 0,7 <F>BKL7 FRANCE 13 12)	Papelaria Solução, FCT.UNL Campus da Caparica	09-10-2014	30-01-2015	07/12/2015	-----
BK22	-----	(Pentel BKL7 TAIWAN 99.03)	Desconhecido	Anterior a 2014	30-01-2015	07/12/2015	-----
BK23	-----	(Pentel BKL FRANCE 99.08)	Desconhecido	Anterior a 2014	30-01-2015	07/12/2015	-----
BK31	4045 / 158331	-----	Staples Portugal- Equip.Escr. S.A. (Vila Franca de Xira)	08-12-2014	02-02-2015	07/12/2015	Fabricado na Alemanha. Cód. De barras (da embalagem): 4 045348963361 s.
BK32	43231 / MF2501-4	YANYAN 0314	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	02-02-2015	07/12/2015	Cód. de Fornecedor: 22101. Fabricado na China. Cód. De barras (da embalagem): 5 6011493107631.

Código	Lote/Referência	Nº da carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
BK33	43231 / MF2502-4	YANYAN 0314	Continente Hipermercados S.A. (Covilhã)	07-12-2014	02-02-2015	07/12/2015	Cód. de Fornecedor: 22101. Fabricado na China. Cód.
Bk34	28268 / KA 1126	6 MA	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	Entre 2012 e 2013	02-02-2015	07/12/2015	Fabricado na China. Cód. De barras (da embalagem): 5 601493 107624
BK35	-----	K1.13	Tagus Park (Porto Salvo)	09-10-2014	02-02-2015	07/12/2015	-----
BK36	-----	A carga não sai da amostra.	Chamusca	27-10-2014	02-02-2015	07/12/2015	-----
BK37	-----	Não tem	Caxias	17-10-2014	02-02-2015	07/12/2015	-----
BK38	-----	-----	LPC (Lisboa) - área dos Documentos	Anterior a 2015	02-02-2015	07/12/2015	-----
BK39	-----	Prostar 0806	Pequim (China)	2014	02-02-2015	07/12/2015	-----
BK40	-----	Prostar 0306	Desconhecido	Anterior a 2014	03-02-2015	07/12/2015	-----

Código	Lote/Referência	Nº da carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
BK41	____ / AA935B-3B	PX-6KA	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	Entre 2012 e 2013	05-02-2015	07/12/2015	Cód. De Fornecedor: 22100. Fabricado na China.
BK42	-----	A 14	Crédito Agrícola (sucursal Em Samora Correia)	04-02-2015	05-02-2015	07/12/2015	-----
BK43	-----	MX 3.10	Novo Banco (sucursal) em Samora Correia)	04-02-2015	05-02-2015	09/12/2015	-----
BK44	-----	TK 2-14	Banco Português de Investimentos (sucursal em Samora Correia)	04-02-2015	05-02-2015	09/12/2015	-----
BK45	-----	PX – 11 – M- H	Caixa Geral de Depósitos (sucursal em Samora Correia)	04/02/2015	05/02/2015	09/12/2015	Linha Branca
BK46	-----	000 11	Caixa Geral de Depósitos (sucursal em Samora Correia)	04-02-2015	05-02-2015	09/12/2015	-----
BK47	-----	060 H 0102	LPC (Lisboa) – Área dos Documentos	Anterior a 2014	18-05-2015 (amostra cega)	09/12/2015	-----
BK71	-----	PX – 6.E.B	LPC (Lisboa) – Área dos Documentos	Anterior a 2015	02-02-2015	09/12/2015	-----



Código	Lote/Referência	Nº da carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
BK72	-----	MAG.98	Desconhecido	Anterior a 2014	02-02-2015	09/12/2015	-----
Bk73	-----	PX – 2.N.S	Santander Totta (sucursal em Samora Correia)	04-02-2015	05-02-2015	09/12/2015	-----
BK81	-----	M 6 D1	Desconhecido	Anterior a 2014	02-02-2015	09/12/2015	-----
BK82	3501 / 260919	L – S – 0214	Satples Portugal- Equip. Escr. S.A. (Vila Franca de Xira)	08-12-2014	02-02-2015	09/12/2015	Traço de 0,4mme tinta de óleo. Cód. De barras (da embalagem):3501170957 202. Fabricado na India. Referência do Fornecedor: S0957200.
BK83	-----	A carga não sai da amostra	LPC (Lisboa) – Área dos Documentos	Anterior a 2014	18-05-2015 (amostra cega)	09/12/2015	-----
BK91	-----	Não tem	-----	Anterior a 2014	02-02-2015	09/12/2015	-----
BK92	-----	Não tem	Chamusca	27-10-2014	02-02-2015	09/12/2015	-----

Código	Lote/Referência	Nº da carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
BK101	-----	Não tem	Desconhecido	Anterior a 2014	03-02-2015	09/12/2015	-----
BK106	P560531992312 2 /-----	FD	PapelariaSolução, FCT.UNL Campus da Caparica	09-10-2014	03-02-2015	09/12/2015	-----
BK111	-----	-----	Roménia	Setembro de 2004	03-02-2015	09/12/2015	-----
BK112	-----	-----	Roménia	Setembro de 2004	03-02-2015	09/12/2015	-----
BK116	-----	UNIVERSAL Ø 0,7 T.C.	Desconhecido	Anterior a 2014	03-02-2015	09/12/2015	-----
BK121	-----	EJ	Millennium bcp (sucursal em Entrecampos - Lisboa)	03-02-2015	03-02-2015	09/12/2015	-----
BK122	-----	Não tem	Millennium bcp (sucursal em Samora Correia)	04-02-2015	05-02-2015	09/12/2015	-----
BK126	-----	04 08.13	BIC (sucursal em Samora correia)	04-02-2015	05-02-2015	09/12/2015	-----

Código	Lote/Referência	Nº de carga	Origem de Aquisição	Data de Aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
BK131	-----	D 813 H	Banco Montepio	04-02-2015	05-02-2015	09/12/2015	
Bk136	-----	Uni SA-7N JAPAN 13.10- Ko5	Papelaria Solução, FCT.UNL Campus da Caparica	09-10-2014	03-03-2015	10/12/2015	Cód. De barras: 49 02778716953. Fabricado no Japão. Ponta de 0,7mm
BK137	-----	SA-7 H 98.03- K02	Desconhecido	Anterior a 2014	04-03-2015	10/12/2015	-----
BK146	-----	DIN 16 554/2	Desconhecido	Anterior a 2014	04-05-2015	10/12/2015	Fabricado no Reino Unido (Made in U.K). Tipo de amostra: Recarga para esferográfica.
BK151	-----	G8	Desconhecido	Anterior a 2014	04-05-2015	10/12/2015	Fabricado nos Estados Unidos da America (Made in U.S.A). Tipo de amostra: Recarga para esferográfica
BK156	----- -	RF JAPAN 99- 05	Desconhecido	Anterior a 2014	04-05-2015	10/12/2015	Tipo de amostra: Recarga para esferográfica
BK161	-----	Não tem	Desconhecido	Anterior a 2014	04-05-2015	10/12/2015	Fabricado na Suíça (Made in SWISS). Tipo de amostra: Recarga para esferográfica.

Código	Lote/Referência	Nº da carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
BK166	-----	B 111	LPC (Lisboa) - área dos Documentos	Anterior a 2014	18-05-2015 (amostra cega)	10/12/2015	Tipo de amostra: Recarga para esferográfica. Cód. Que se encontra na recarga: cod: 00132
BK171	-----	A carga não sai da amostra	LPC (Lisboa) - área do Documentos	Anterior a 2014	18-05-2015 (amostra cega)	10/12/2015	-----
BK176	PR4	JI B# 39 R 2/12	LPC (Lisboa) – Área dos Documentos	Anterior a 2014	18-05-2015 (amostra cega)	10/12/2015	Boulder City, NY 89005U.S.A. e <a href="http://www.spacepen.com">www.spacepen.com</a> . Tipo de amostra: Recarga para esferográfica.

**Tabela A.2.** Dados relativos à recolha de tinta de canetas de tinta líquida (rollerball e gel) de cor azul (LB).

Código	Lote/Referência	Nº da carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
LB1	-----	SW86 3413 S7M	Continente Hipermercado S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	04-03-2015	15/02/2016	Ponta de 0,7mm. Fabricado no Vietnam. Cód. De barras: 0070330191990 Cód. De barras (da embalagem): 0 07330 318779.

Código	Lote/Referência	Nº da carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
LB11	-----	Pentel Ø 0.8 KF8 JAPAN 9C	Desconhecido	Anterior a 2014	04-03-2015	15/02/2016	Cód. De barras: 3 474377 920020. "Pentel JAPAN -> B18
LB21	27880/zw-1201	GRASP GEL 0.7 R12	Continente Hipermercado S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	04-03-2015	15/02/2016	Cód. De barras (da embalagem): 5 601493152389. Cód. De fornecedor: 22099. Fabricado na China.
LB22	38010/GA10120 2-AC	13,06	Continente Hipermercado S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	04-03-2015	15/02/2016	Cód. De barras (da embalagem): 5 601493107686. Cód. De fornecedor: 22100. Fabricado na China
LB23	-----	-----	LIDL (Chamusca)	27-10-2014	05-03-2015	15/02/2016	Caneta de tinta de gel
LB24	-----	-----	LIDL (Chamusca)	27-10-2014	05-03-2015	15/02/2016	Caneta de tinta de gel
LB25	-----	-----	LIDL (Chamusca)	27-10-2014	05-03-2015	15/02/2016	Caneta de tinta de gel com brilhantes
LB26	-----	-----	LIDL (Chamusca)	27-10-2014	05-03-2015	15/02/2016	Caneta de tinta de gel com brilhantes

Código	Lote/Referência	Nº da carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
LB27	-----	A carga não sai da amostra	LIDL (Chamusca)	Agosto 2014	13-03-2015	15/02/2016	Caneta de tinta liquida
LB41	-----	A carga não sai da amostra	Desconhecido	Agosto 2014	05-03-2015	15/02/2016	"JAPAN"
LB51	-----	A carga não sai da amostra	Desconhecido	Agosto 2014	05-03-2015	15/02/2016	"JAPAN"
LB61	-----	A carga não sai da amostra	Desconhecido	Anterior a 2014	05-03-2015	15/02/2016	Cód. De barras: 4 902778 553459. Fabrico no Japão. É uma Rollerball pen, à prova de agua (waterproof)
LB62	-----	UMR-5 JAPAN 99.10-K204	Desconhecido	Anterior a 2014	05-03-2015	15/02/2016	-----

Código	Lote/Referência	Nº da carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
LB63	27880/zw-1201	Uni-ball Signo UMR-87 JAPAN 14.04-K304	Continente Hipermercado S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	05-03-2015	15/02/2016	<p>Cód. De barras: 49 02778 017616. Cód de barras: 5605319 207796. ID:KBA363985185. É uma Rollerball pigmentada (tinta em gel de secagem rápida); com uma esfera de 0,7 mm e um traço médio de 0,4mm. Distribuidor: Reymon, Lda (<a href="http://www.reymon.pt">www.reymon.pt</a>) Esta tinta é considerada uma "SUPER INK" ou seja é à prova de fraudes, não desaparece quando imergida em água, acetona, glicerina, lixívia e outros químicos usados pelos falsificadores. <a href="http://www.uniball.com">www.uniball.com</a></p>

Código	Lote/Referência	Nº da carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
LB64	-----	A carga não sai da amostra	Continente Hipermercado S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	05-03-2015	15/02/2016	Cód. De barras: 49 02778 913772. Cód de barras: 5605319 150023.. É uma Rollerball com tinta líquida, tem uma esfera de 0,5mm e um traço fino de 0,3mm. Distribuidor: Reymon, Lda ( <a href="http://www.reymon.pt">www.reymon.pt</a> ). Tem um sistema "UNI-FLOW SYSTEM". A sua tinta é resistente e à prova de água. É considerada uma "SUPER INK" ou seja é à prova de fraudes. Para mais informações: <a href="http://www.uniball.com">www.uniball.com</a>
LB65	-----	Uni-ball Signo UMR-5 JAPAN 12.09-K102	Continente Hipermercado S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	05-03-2015	15/02/2016	Cód. De barras: 49 02778 805114 Cód. De barras(na embalagem):5 605319 120026. A sua tinta é pigmentada e em gel, à prova de água. Tem uma esfera com 0,5mm e um traço de 0,3 mm. Fabricado no Japão.  Distribuidor: Reymon, Lda. <a href="http://www.uniball.com">www.uniball.com</a>



Código	Lote/Referência	Nº da carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
LB71	-----	8LD	Desconhecido	Anterior a 2014	04-05-2015	15/02/2016	Cód. De barras(na embalagem) 5 011247 066204. Fabricado no Reino Unido (Made in U.K.). Tipo de amostra: Recarga Rollerball.

**Tabela A.3.** Dados relativos à recolha de tinta de canetas de tinta líquida (rollerball e gel) de cor preta (LK).

Código	Lote/Referência	Nº da carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
LK1	-----	SW86 3213 S7M	Continente Hipermercado S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	05-03-2015	15/02/2016	Tem uma ponta de 0,7mm. Fabricada no Vietnam. Cód. De barras: 0070330191983. Cód. de barras (na embalagem): 0 070330318779
LK11	-----	Pentel Ø 0.6 KF6 JAPAN 7H	Desconhecido	Anterior a 2014	05-03-2015	15/02/2016	Tem uma esfera com 0,6mm. "Pentel JAPAN 2"
LK21	27880/zw-1201	GRASP GEL 0.7 R12	Continente Hipermercado S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	05-03-2015	15/02/2016	Cód. De barras: 5 601493 152389. Cód. De fornecedor: 22099. Fabricado na China
LK22	38010/GA10120 2-AC	13,06	Continente Hipermercado S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	05-03-2015	15/02/2016	Cód. De barras: 5 601493 107686. Cód. De fornecedor: 22100.

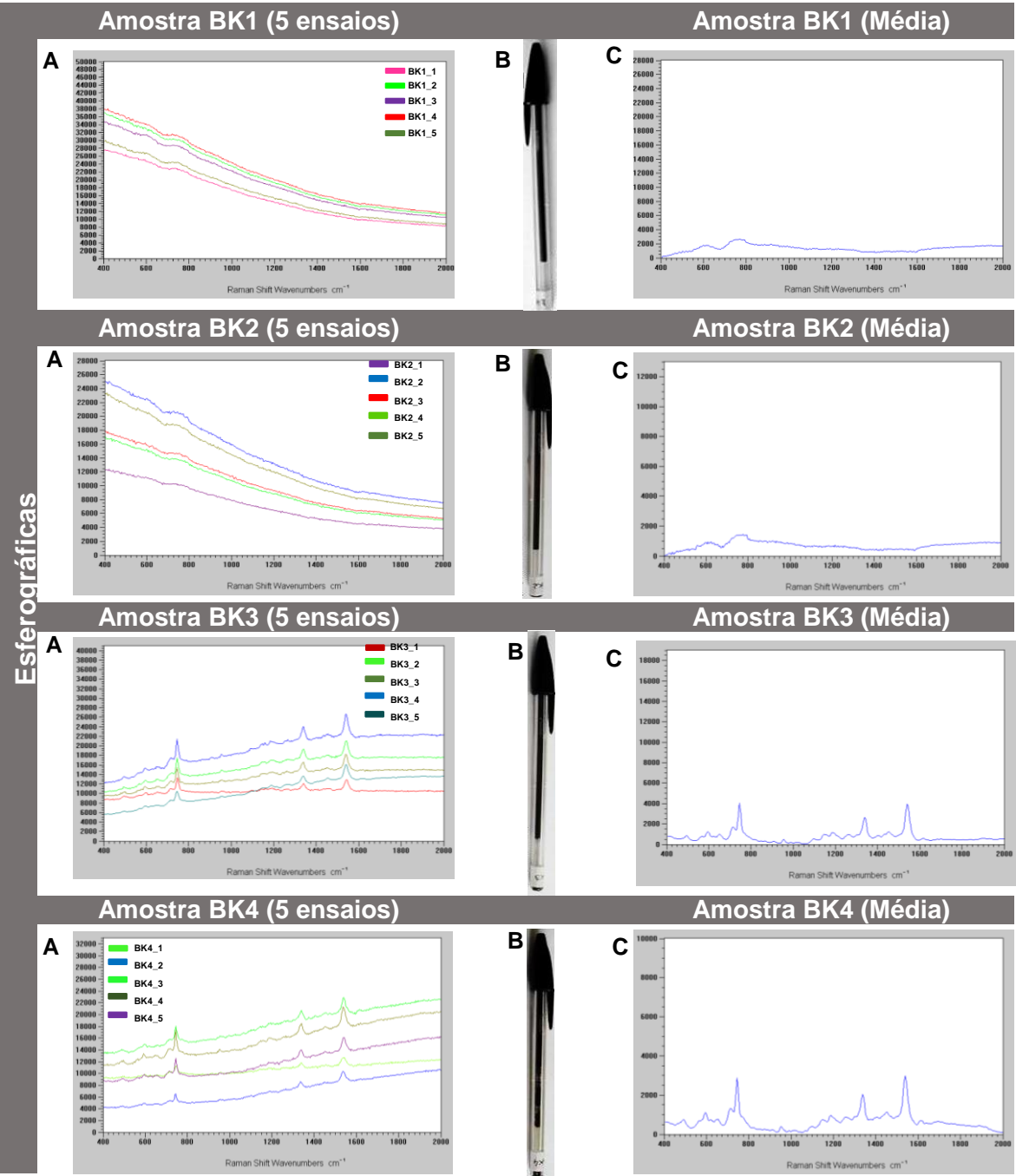
Código	Lote/Referência	Nº da carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
LK23	-----	-----	LIDL (Chamusca)	27-10-2014	05-03-2015	15/02/2016	Caneta de tinta de gel
LK24	-----	-----	LIDL (Chamusca)	27-10-2014	05-03-2015	15/02/2016	Caneta de tinta de gel com brilhantes.
LK25	-----	A carga não sai da amostra	Desconhecido	Agosto2014	13-03-2015	15/02/2016	Caneta de tinta líquida
LK41	-----	STAEDTLER GEL ROLLER REFILL 465 50	Desconhecido	Anterior a 2014	05-03-2015	15/02/2016	-----
LK51	-----	ZEBRA J 98.05	Desconhecido	Anterior a 2014	05-03-2015	15/02/2016	-----
LK61	-----	A carga não sai da amostra	Desconhecido	Anterior a 2014	06-03-2015	15/02/2016	"JAPAN"
LK71	-----	A carga não sai da amostra	Desconhecido	Anterior a 2014	12-03-2015	16/02/2016	Cód. de barras: 4 902778 553442. É uma Rollerball à prova de água (Watterproof)
LK72	-----	UMR-5 JAPAN 98-07-K132	Desconhecido	Anterior a 2014	12-03-2015	16/02/2016	-----

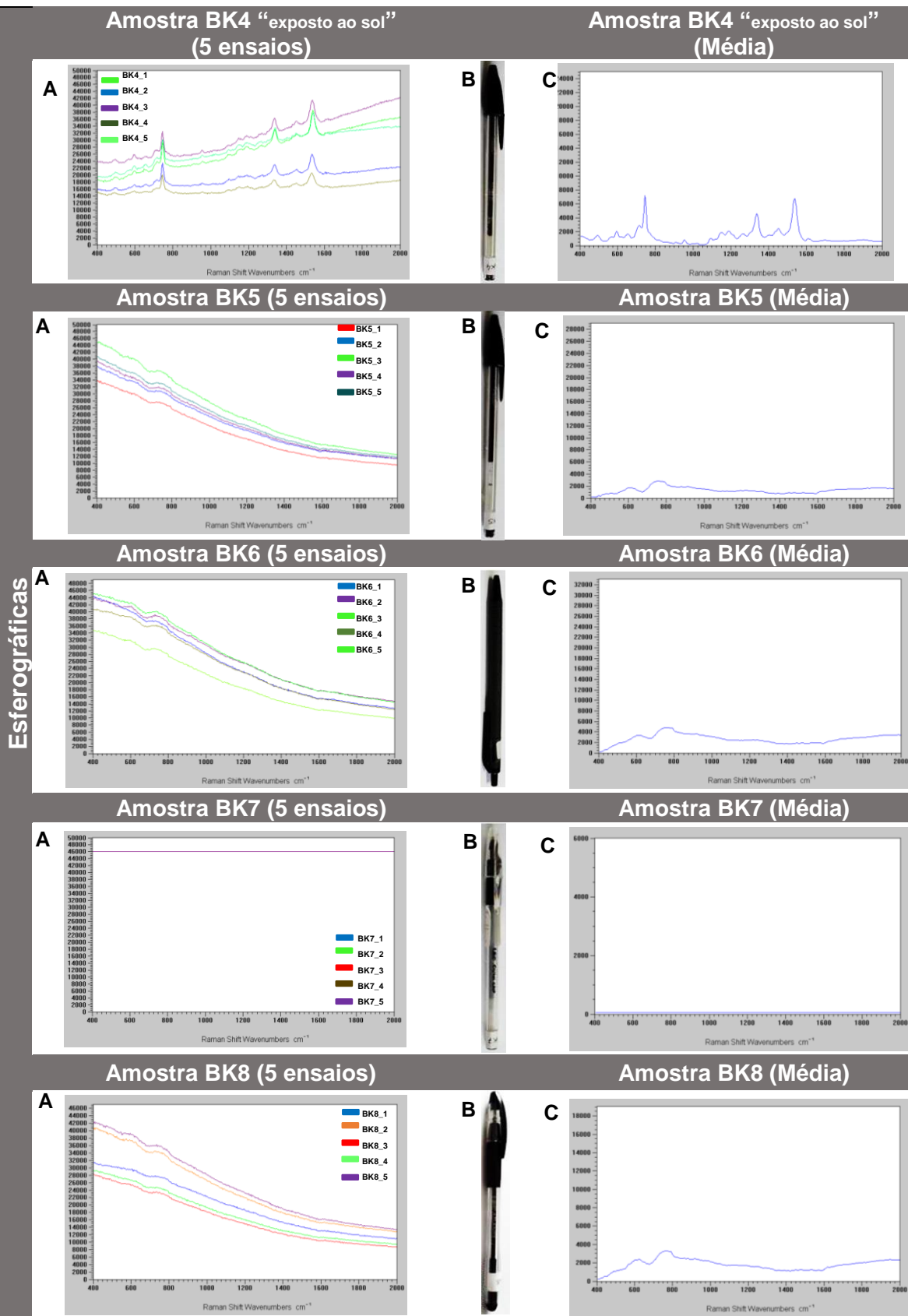
Código	Lote/Referência	Nº da carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
LK73	-----	-----	Desconhecido	Anterior a 2014	13-03-2015	16/02/2016	Cód. de barras: 4 902778 913949. Fabrico no Japão. A sua tinta é resistente e à prova de água.
LK74	-----	uni-ball Signo UMR-87 JAPAN 13-11- K203	Continente Hipermercados S.A (Porto Alto)	13-10-2014	13-03-2015	16/02/2016	Cód. de barras: 49 02778 017609. Cód. de barras (da embalagem): 5 605319 207796. ID:KAA01399025702. É uma <i>Rollerball</i> com tinta pigmentada (tinta em gel de secagem rápida); tem uma esfera com 0,7mm e um traço de 0,4 mm. Fabricado no Japão. Distribuidor: Reymon,Lda. A sua tinta é considerada como uma "SUPER INK" ou seja é à prova de fraudes. <a href="http://www.uniball.com">www.uniball.com</a>
LK75	-----	-----	Continente Hipermercados S.A (Porto Alto)	13-10-2014	13-03-2015	16/02/2016	Cód. de barras: 49 02778 913765. Cód. de barras: 5 605319 150047. É uma <i>Rollerball</i> com tinta líquida, tem uma esfera com 0,5mm e um traço fino de 0,3mm. Fabricado no Japão. Distribuidor: Reymon, Lda Tem um sistema "UNI-FLOW SYSTEM". A sua tinta é resistente e à prova de água. É considerada uma "SUPER INK"

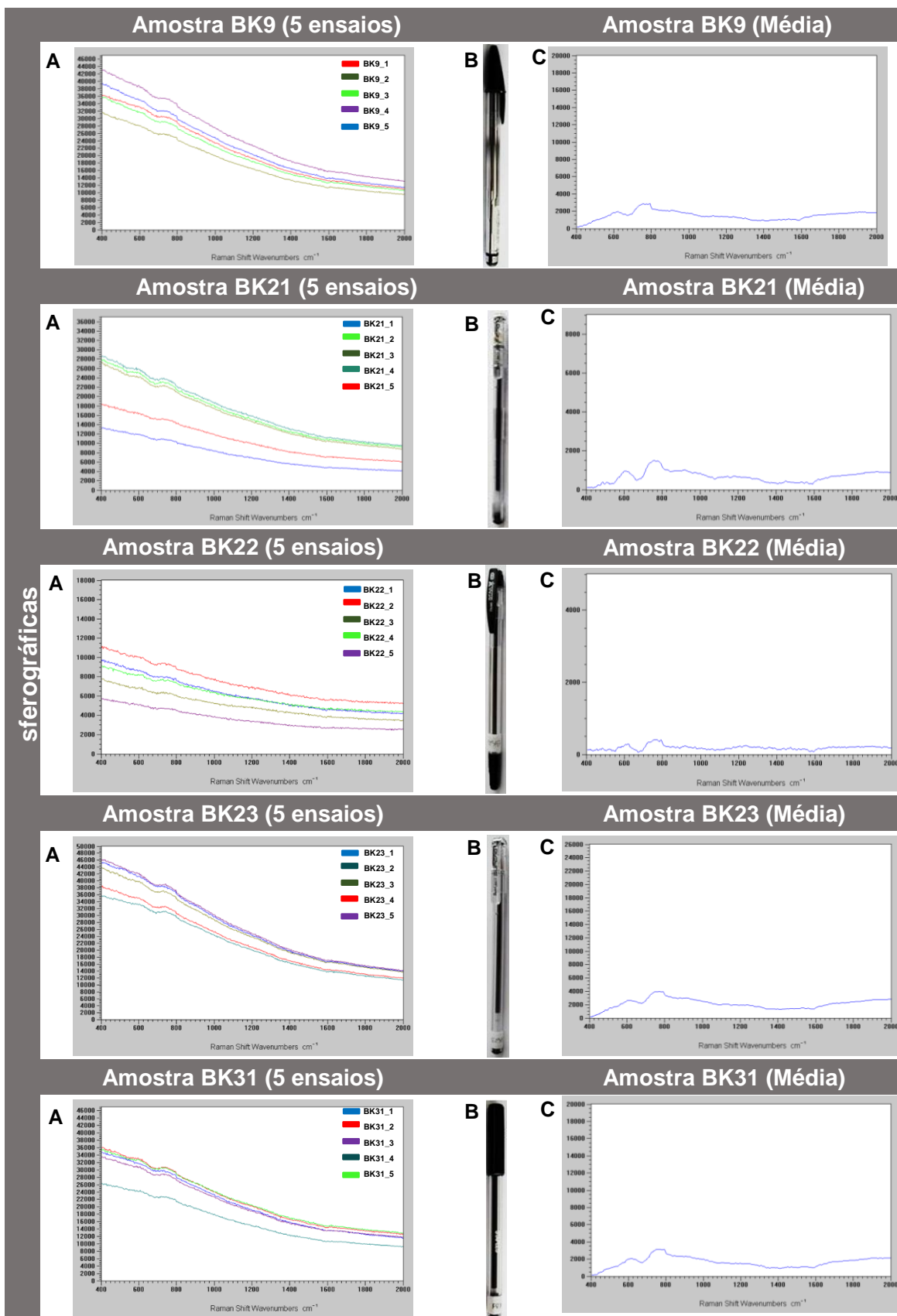
Código	Lote/Referência	Nº da carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Data de recolha	Data de análise	Observações
LK76	-----	uni-ball Signo UMR-5 JAPAN 14.04-K101	Continente Hipermercados S.A (Porto Alto)	13-10-2014	13-03-2015	16/02/2016	Cód. de barras: 49 02778 805107. Cód. De barras (da embalagem):5 605319 120040. A sua tinta é pigmentada e em gel à prova de água. Tem uma esfera com 0,5 mm e um traço 0,3mm. Fabricado no Japão.  Distribuidor:Reymon, Lda.www.uniball.com
LK81	-----	8MA	Desconhecida	Anterior a 2014	04-05-2015	16/02/2016	Cód.de barras(da embalagem):5 011247 066211. Fabricado no Reino Unido (Made inU.K.).Tipodeamostra:Re carga <i>Rollerball</i> .

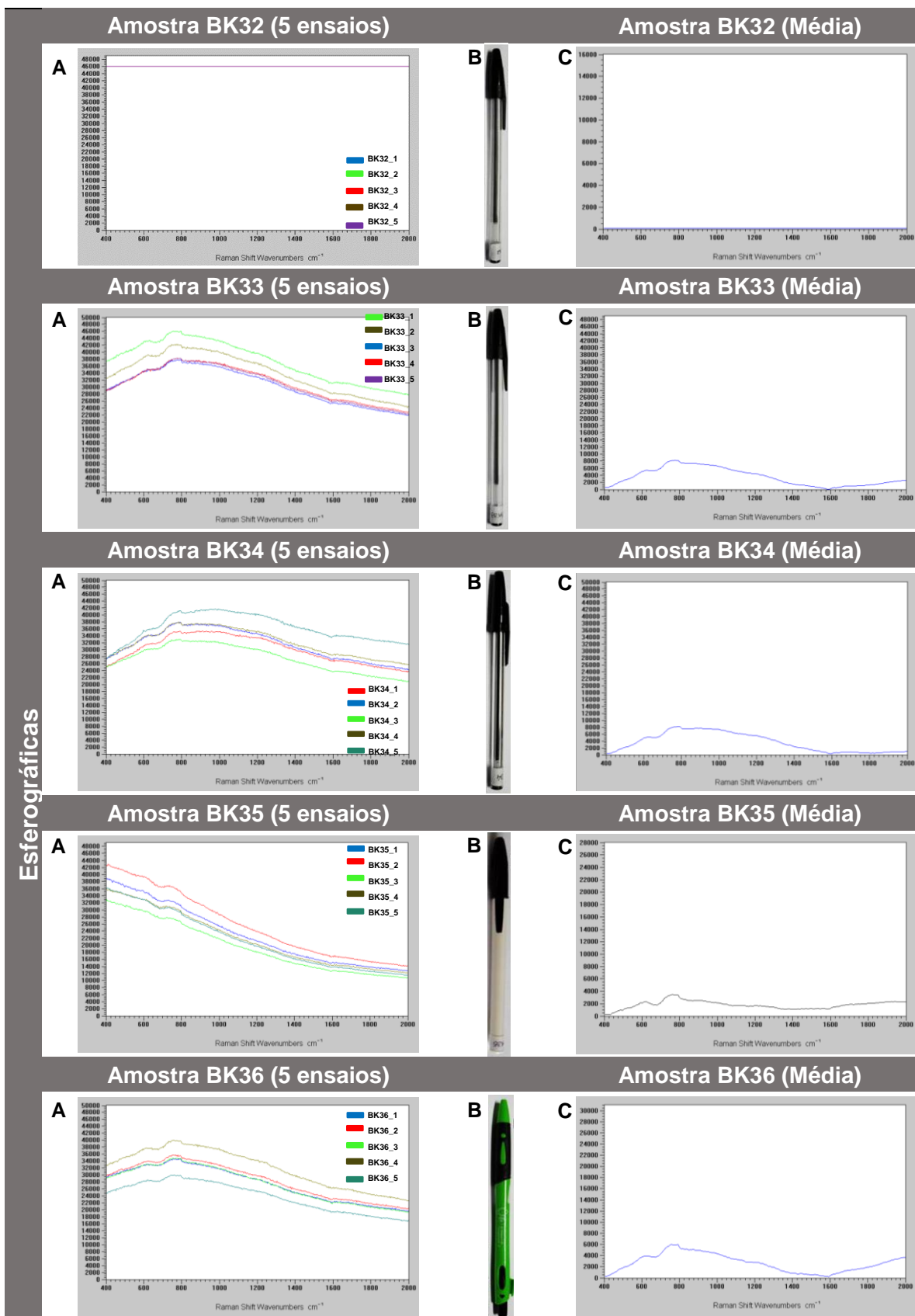
**Anexo B.** Características espectrais das amostras em estudo e dos correspondes instrumentos gráficos.

**Tabela B.1.** Características espectrais referentes aos 5 ensaios (A) das amostras de esferográficas de cor preta (B) e respetiva média (C).

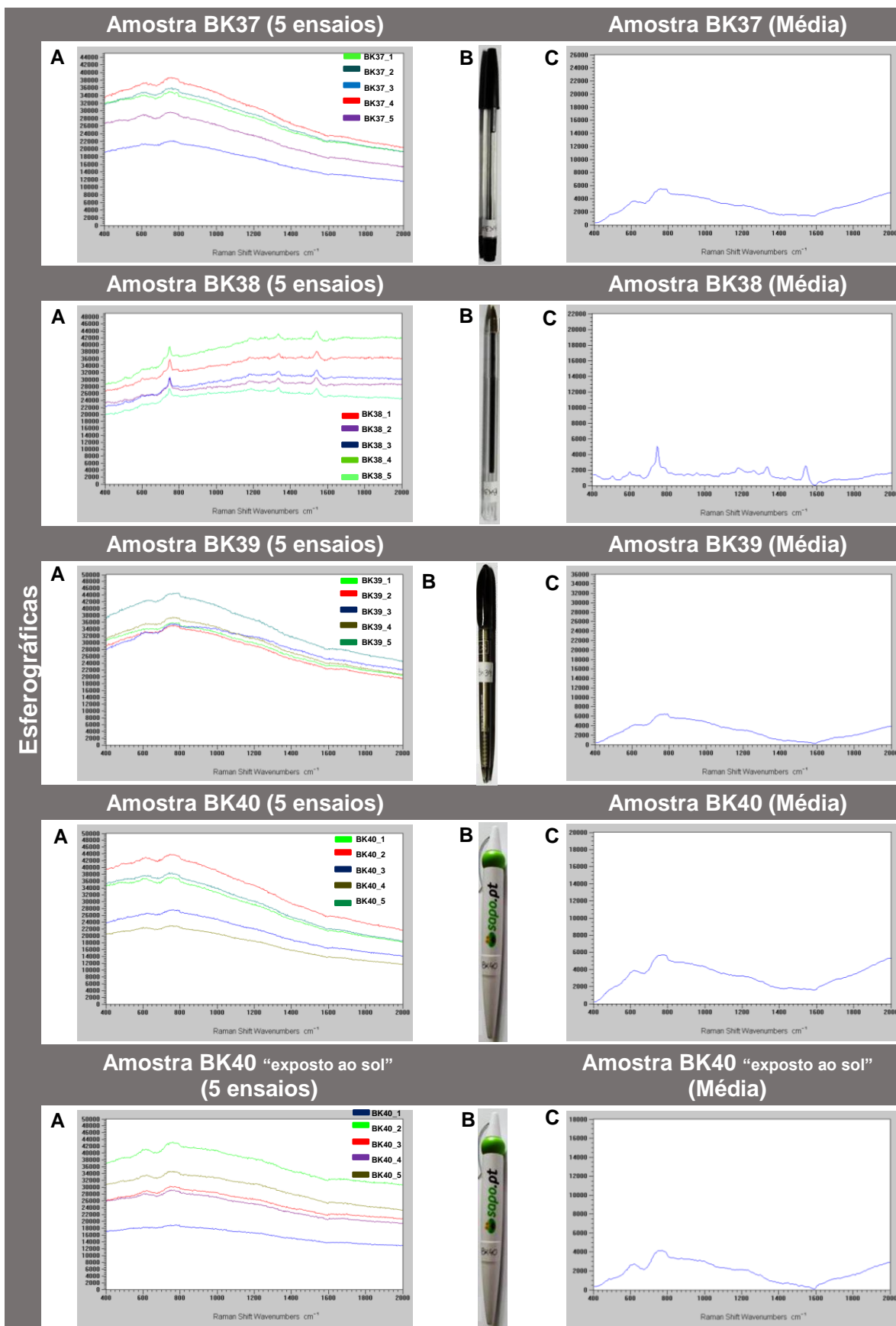


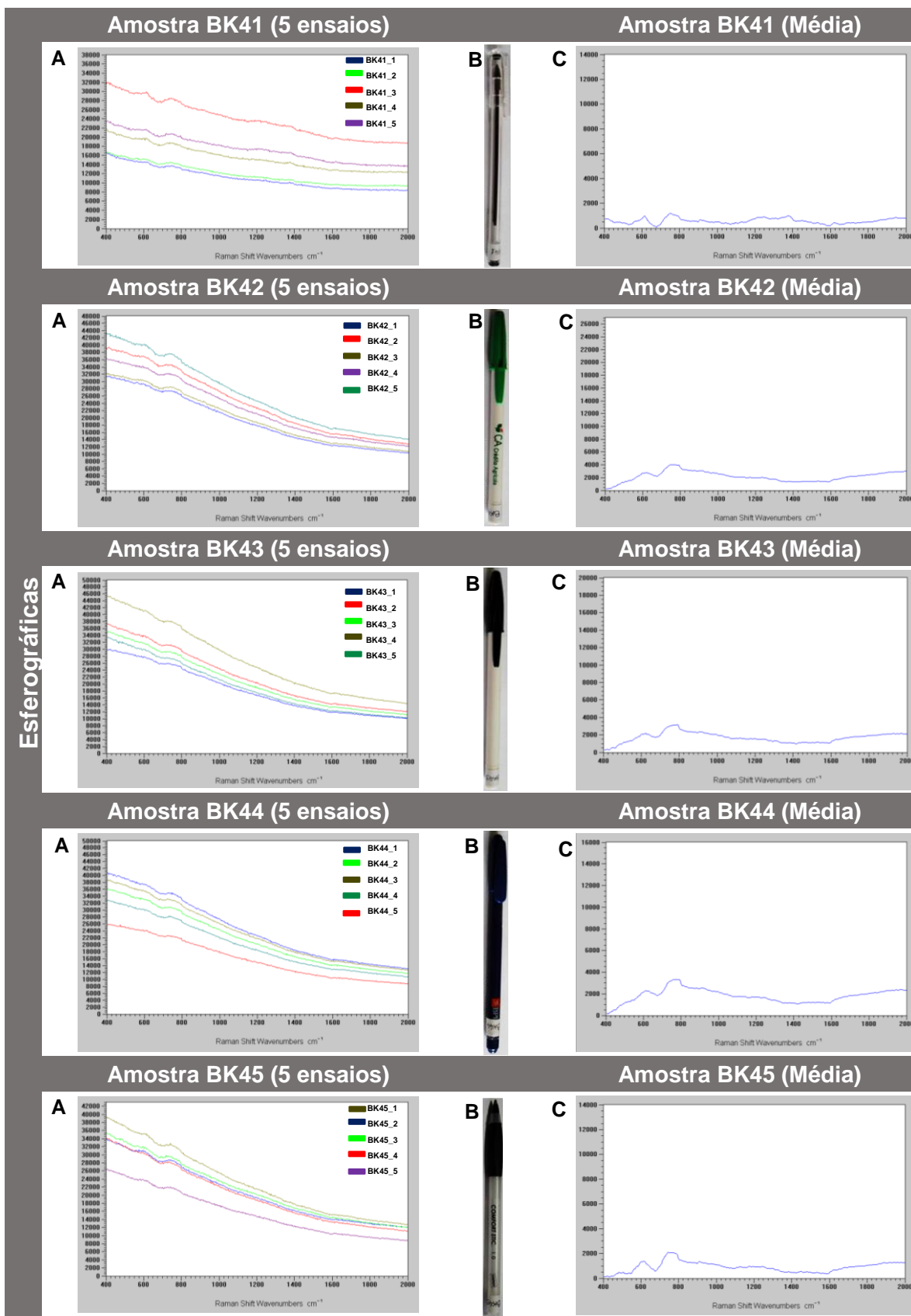


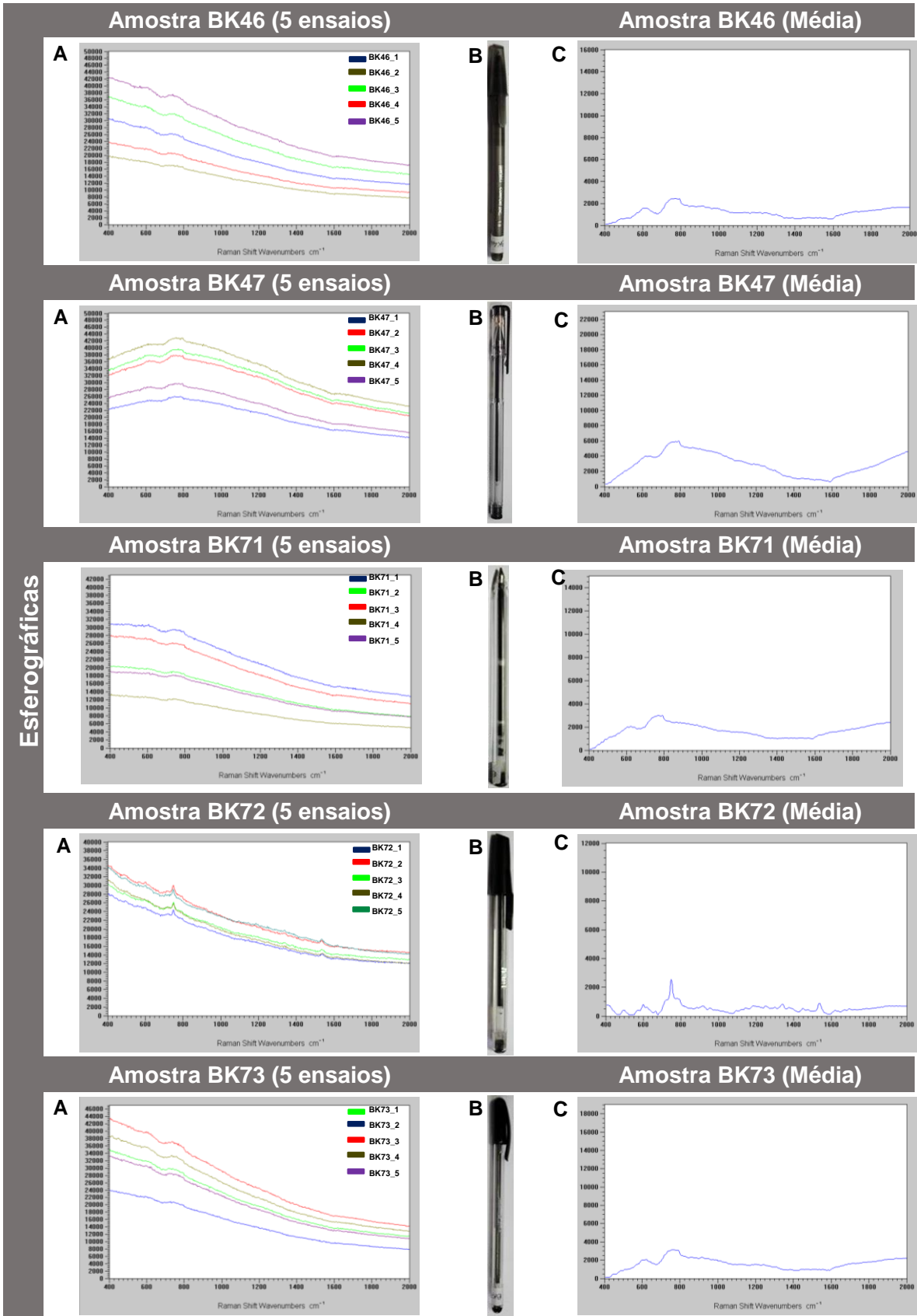


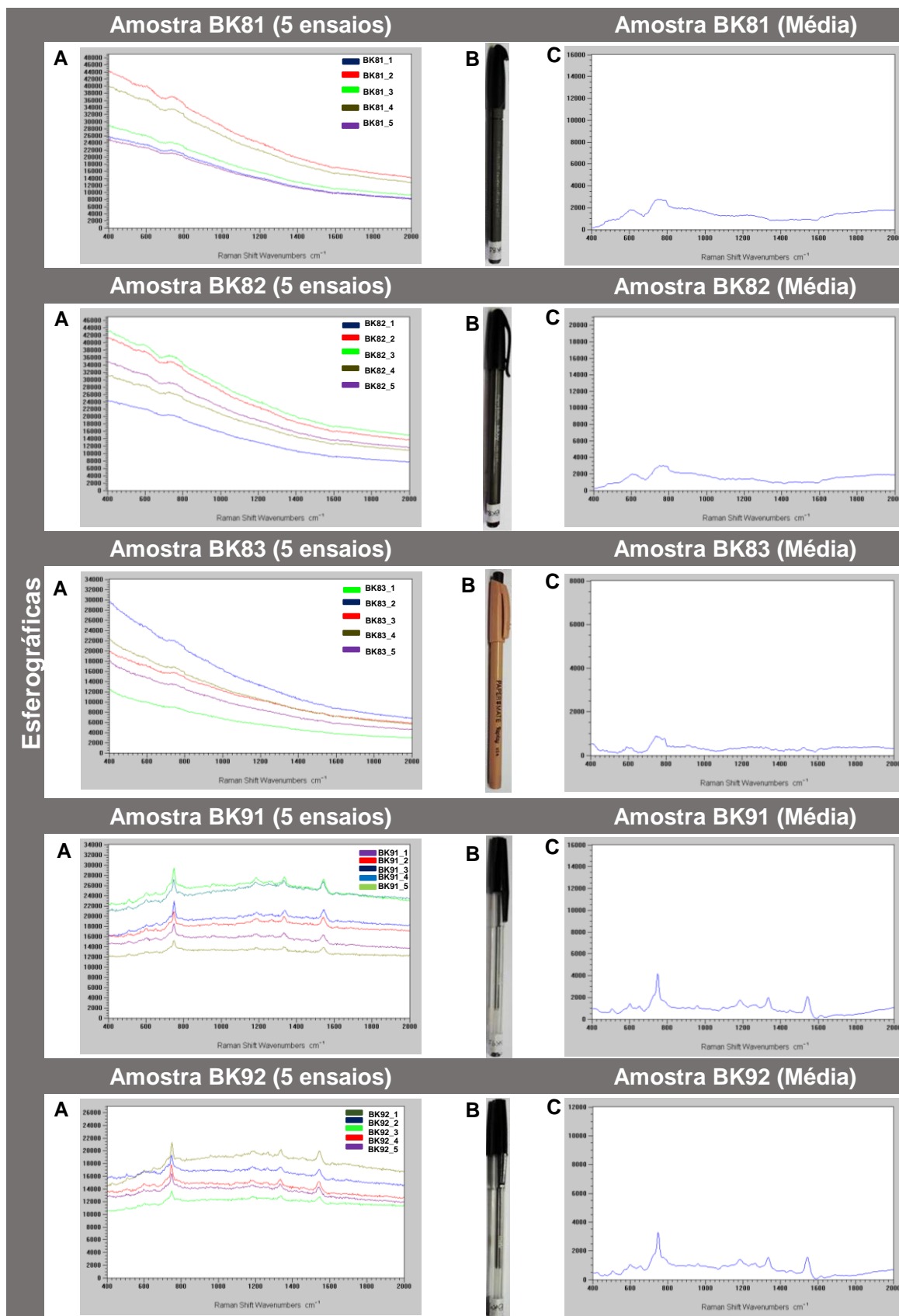


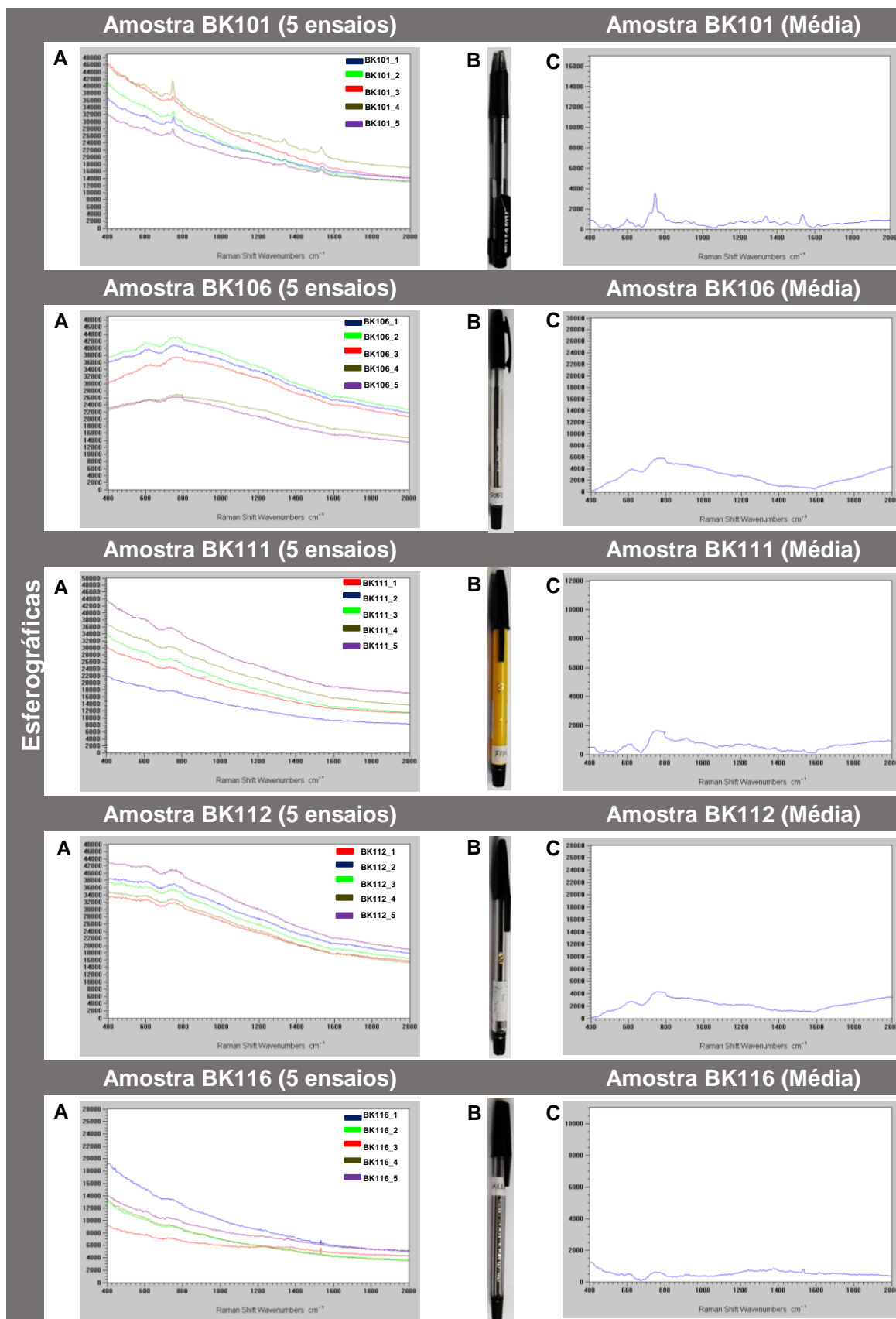


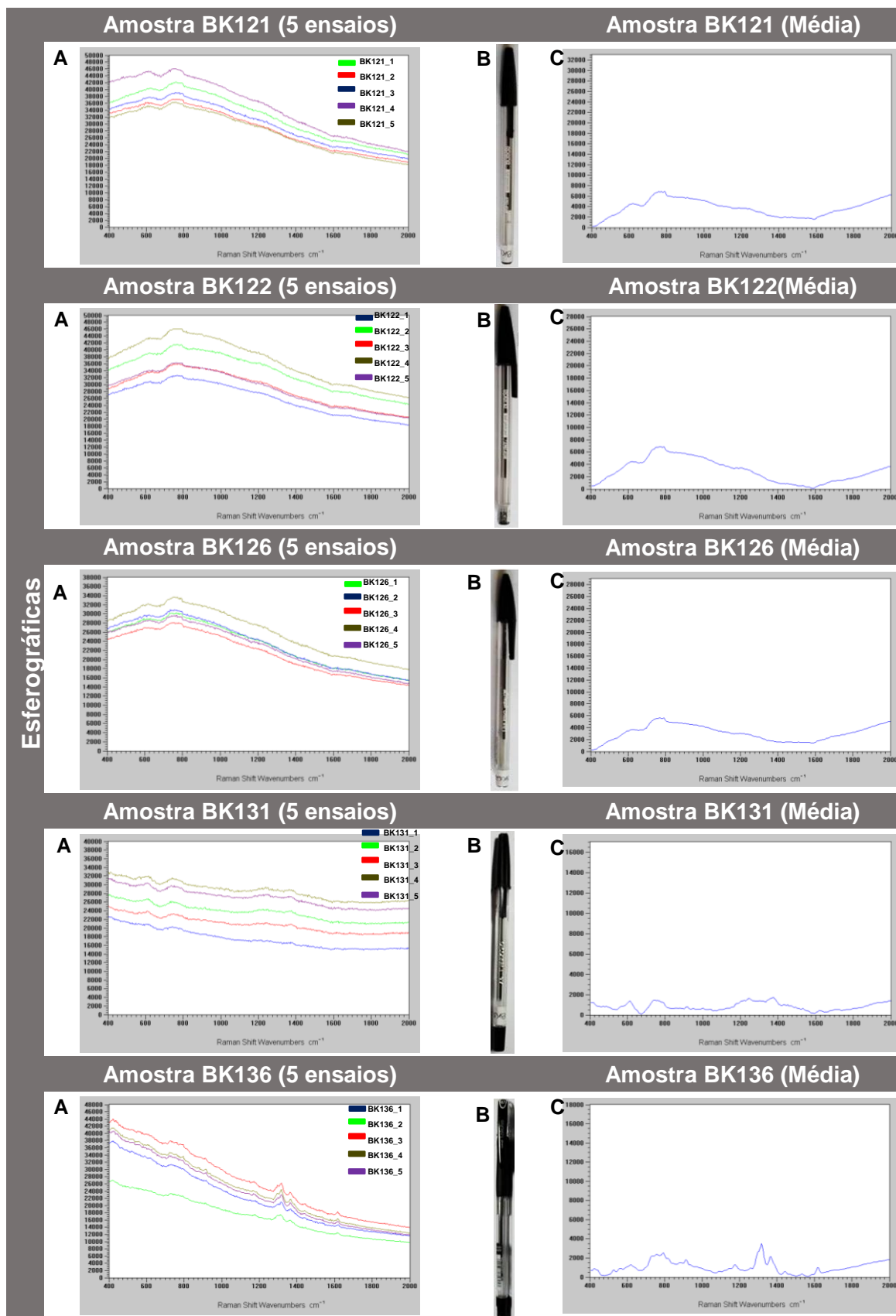


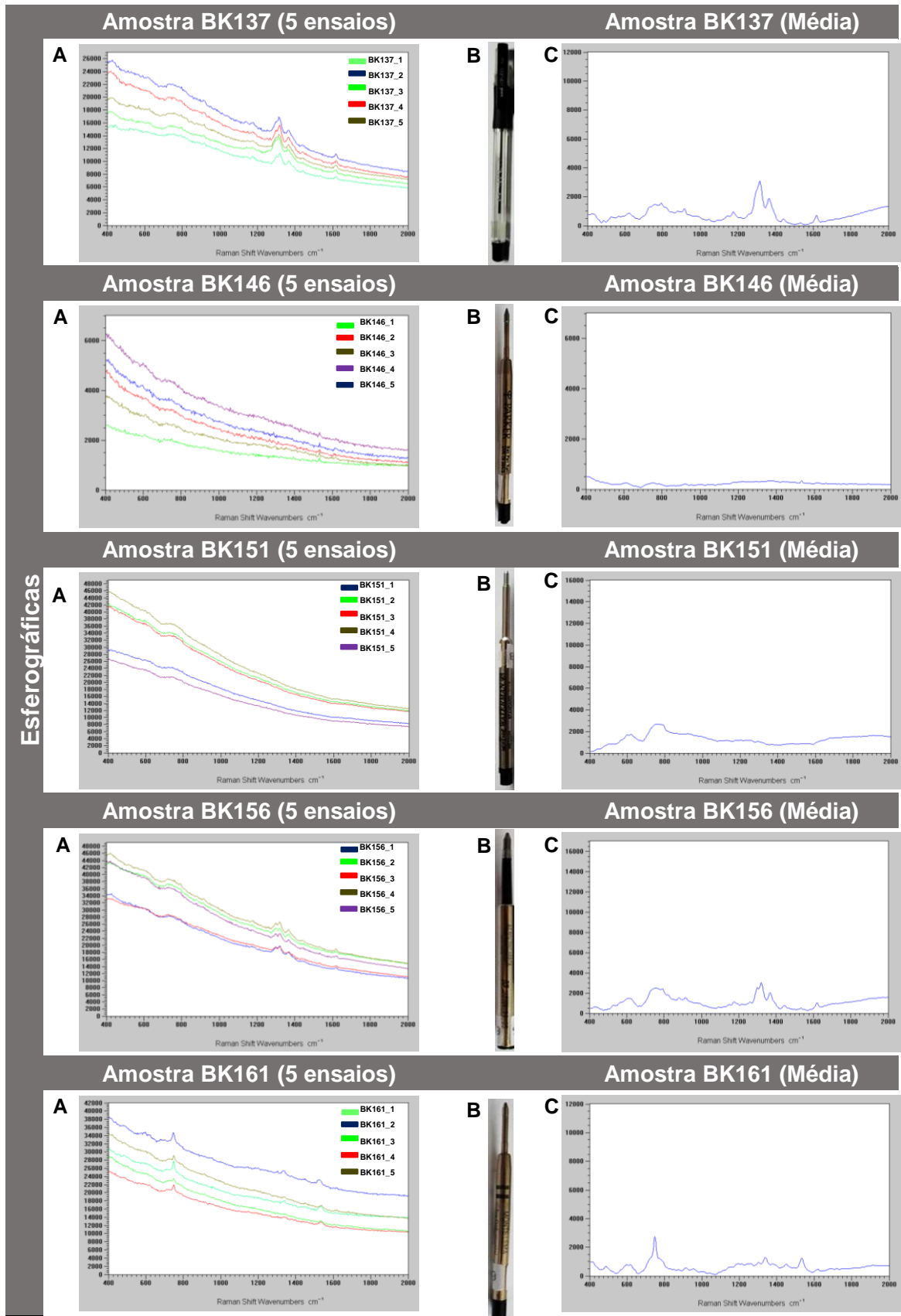


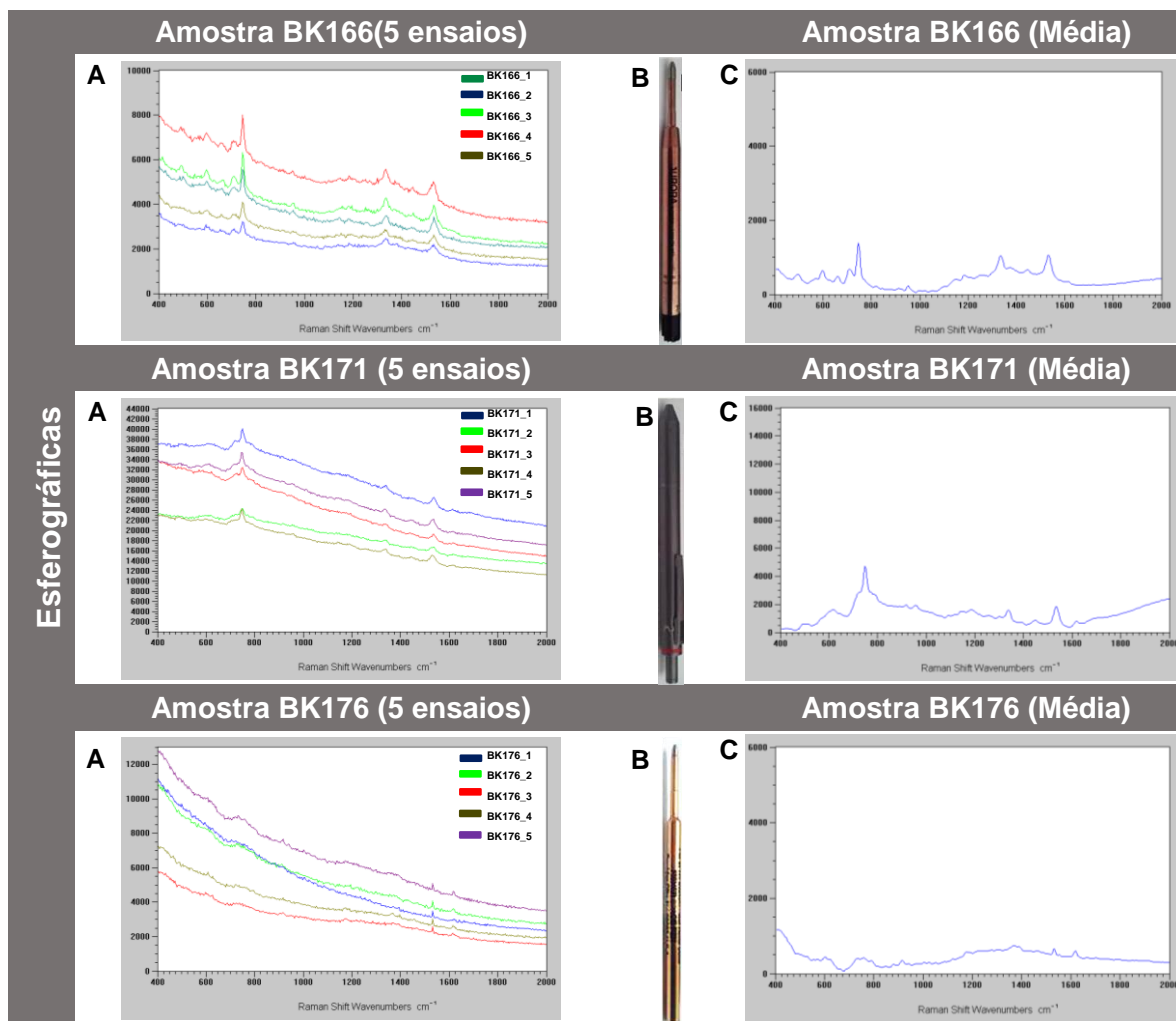




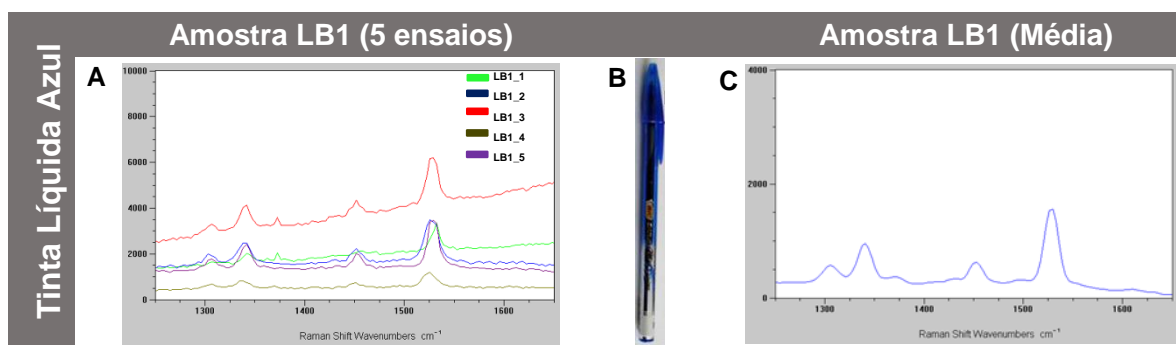




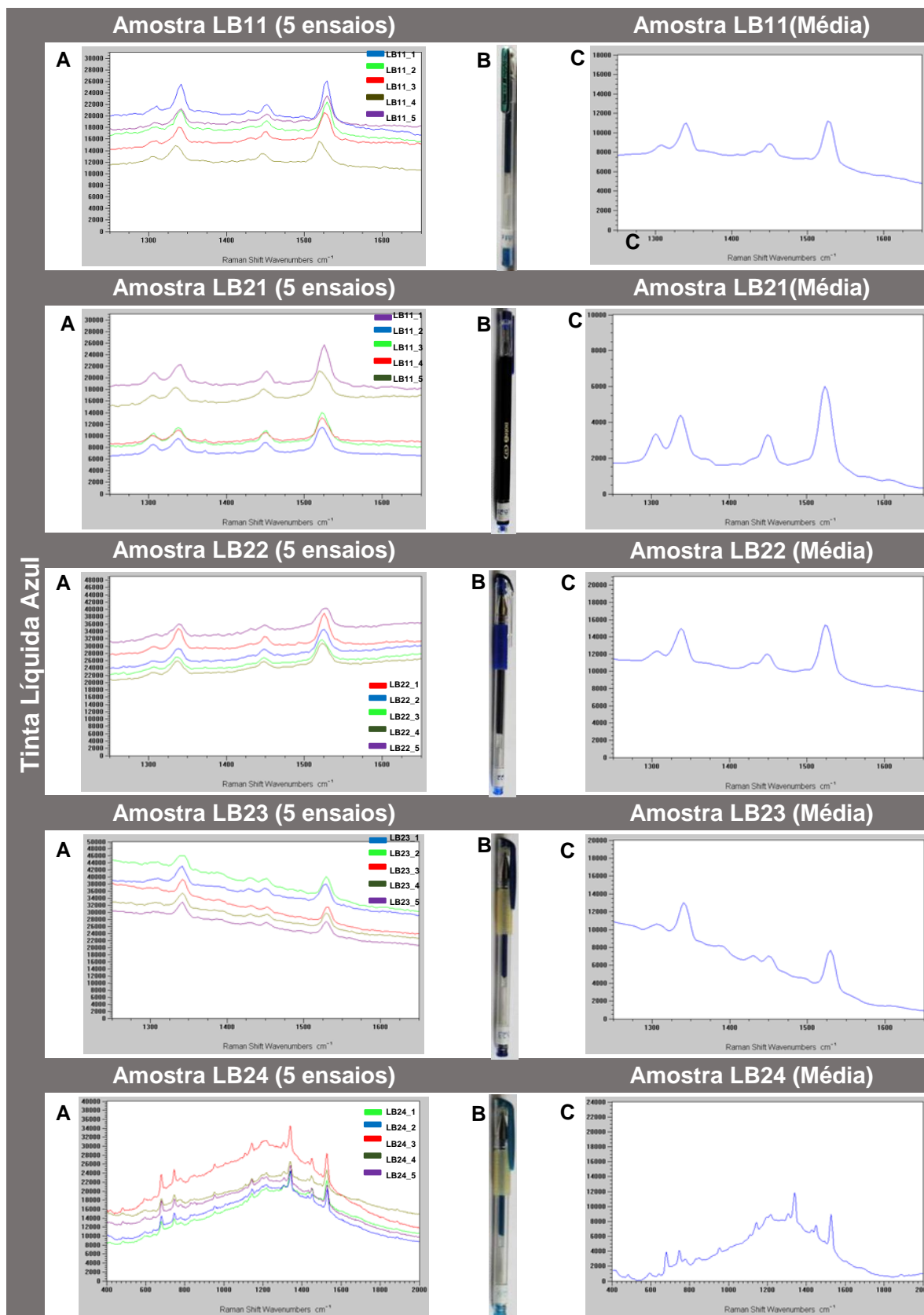


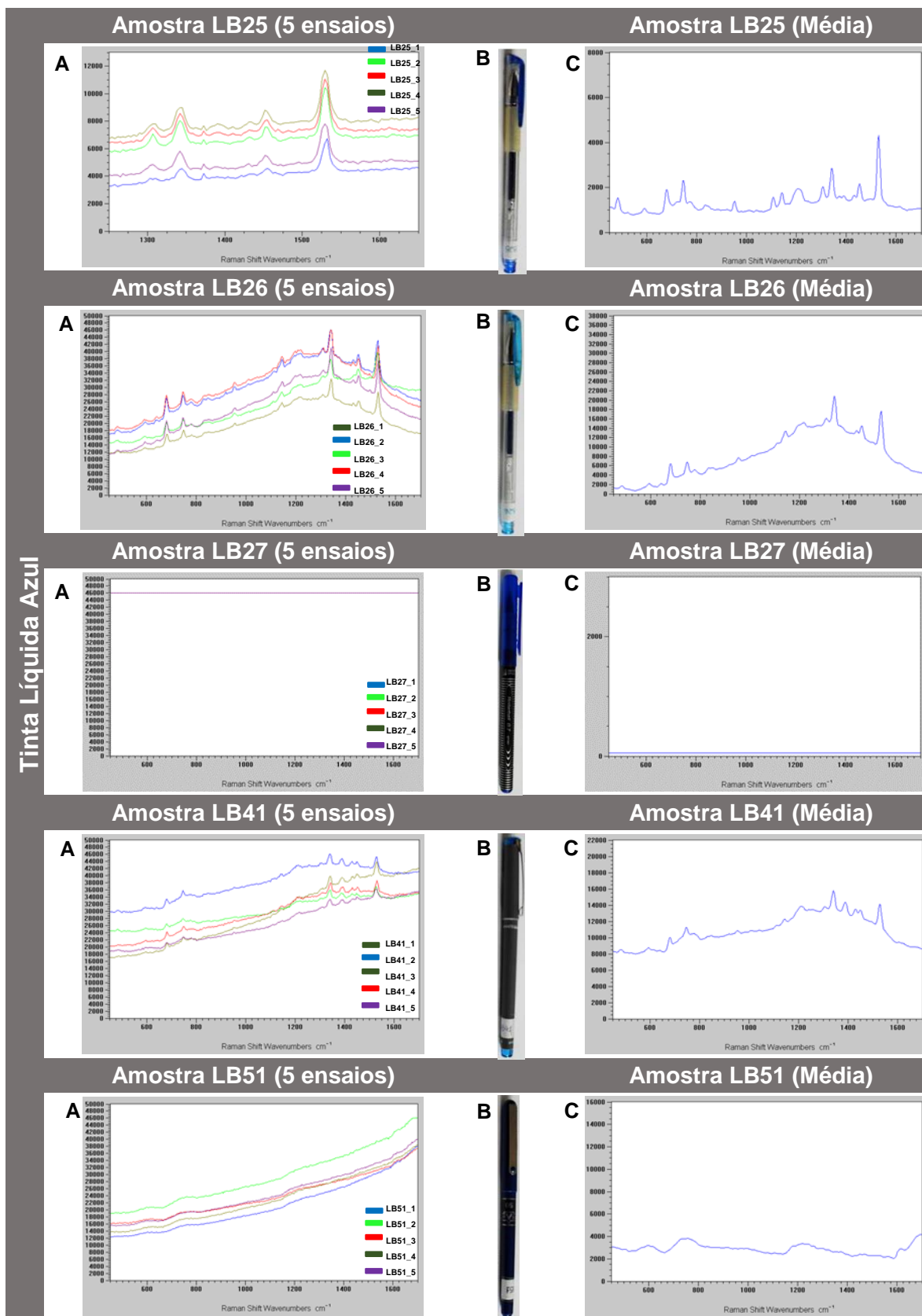


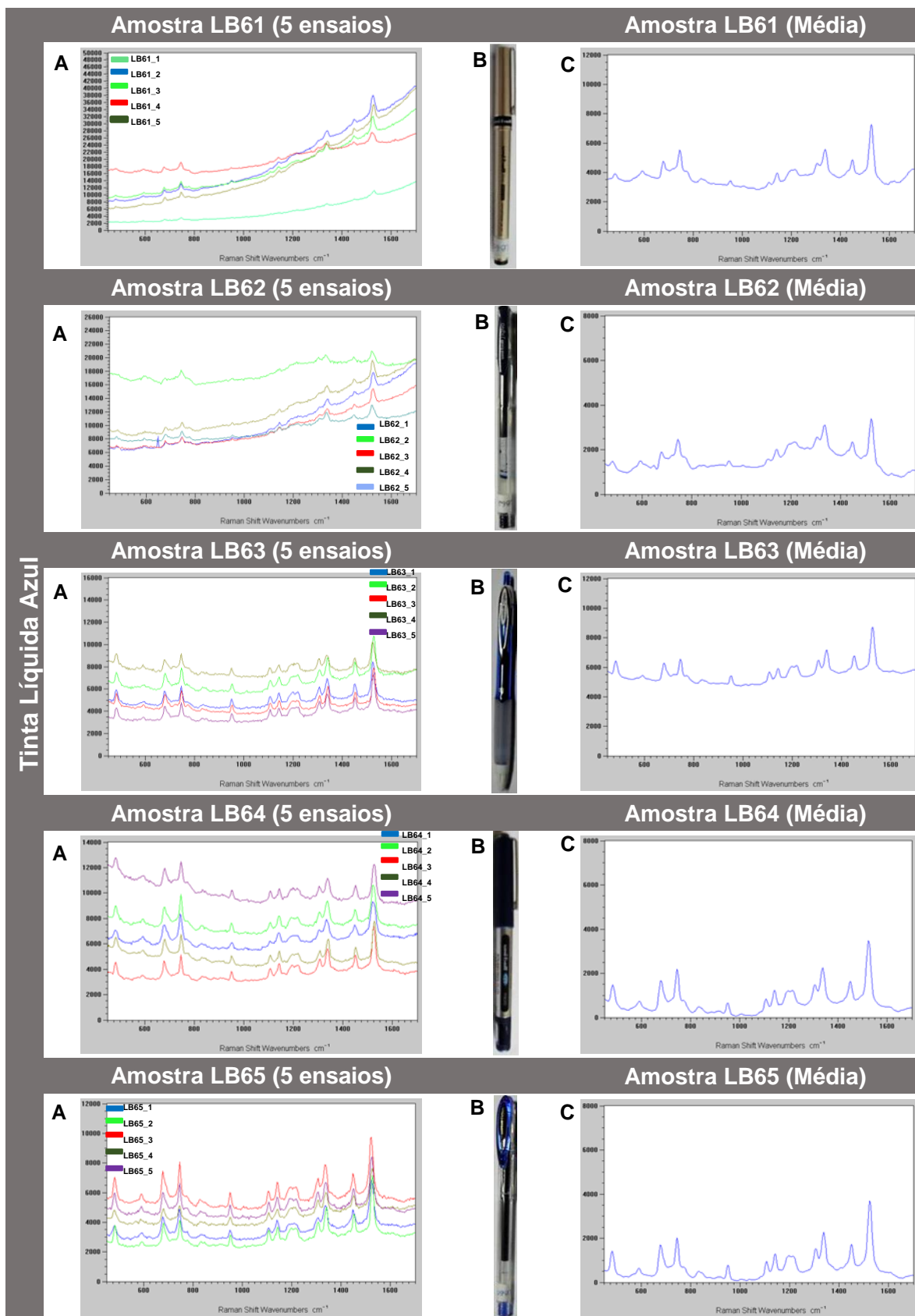
**Tabela B.2.** Características espectrais referentes aos 5 ensaios (A) das amostras de tinta líquida de cor azul (B) e respetiva média (C).

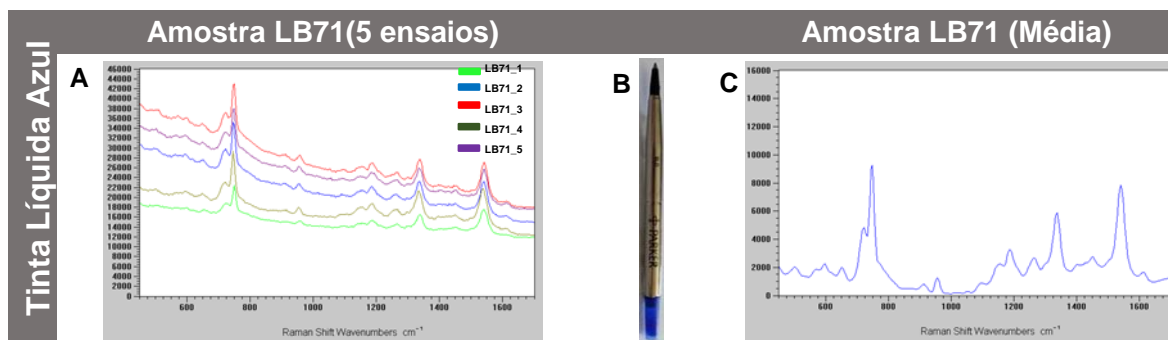




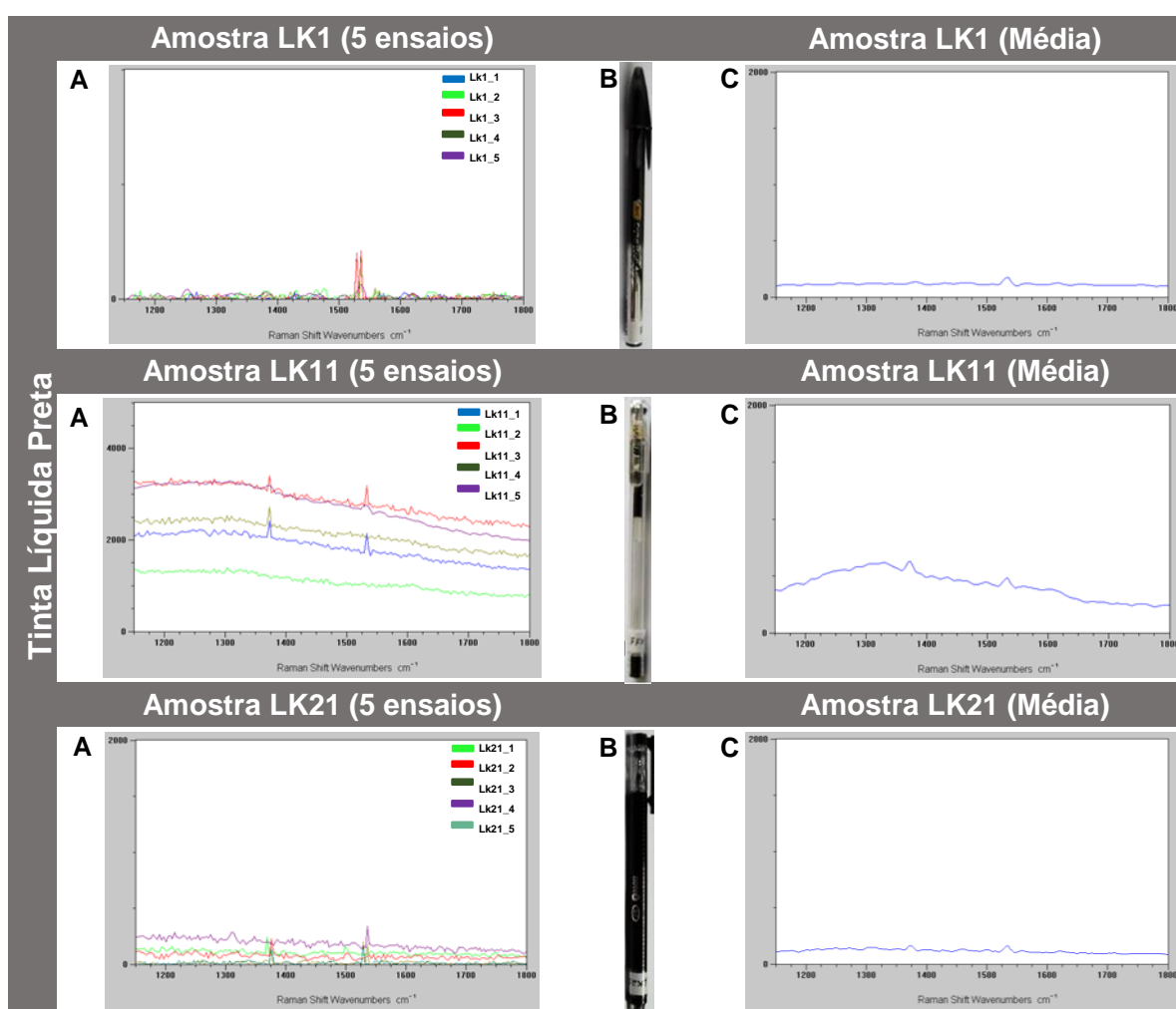




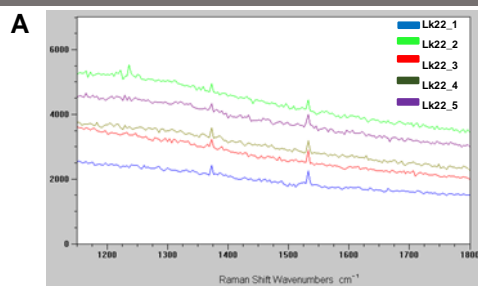




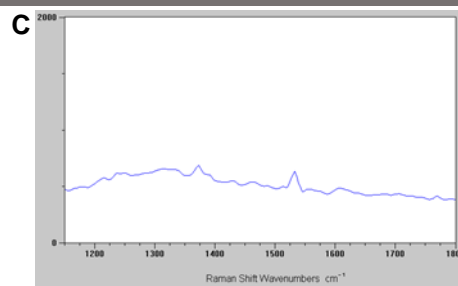
**Tabela B3.** Características espectrais referentes aos 5 ensaios (A) das amostras de tinta líquida de cor preta (B) e respetiva média (C).



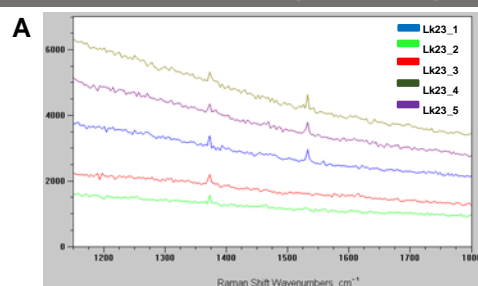
Amostra LK22(5 ensaios)



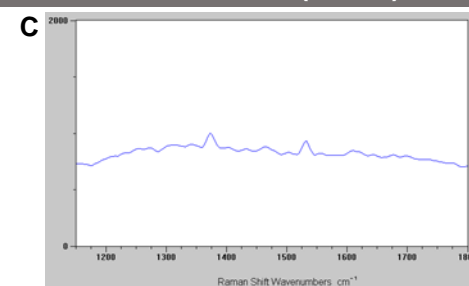
Amostra LK22 (Média)



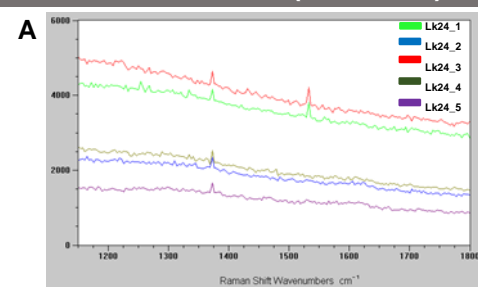
Amostra LK23 (5 ensaios)



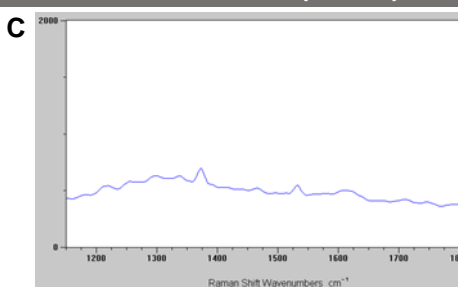
Amostra LK23 (Média)



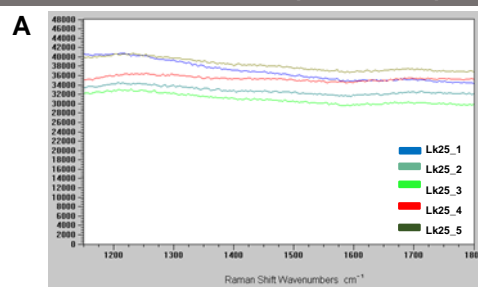
Amostra LK24 (5 ensaios)



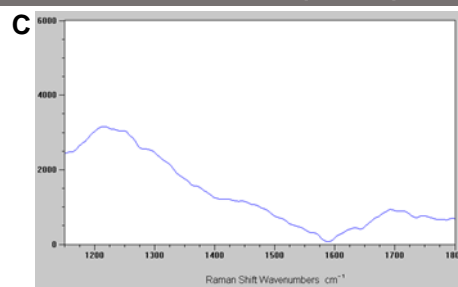
Amostra LK24 (Média)



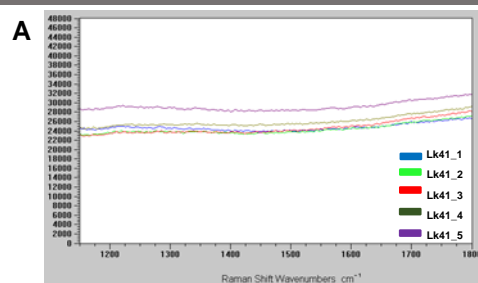
Amostra LK25 (5 ensaios)



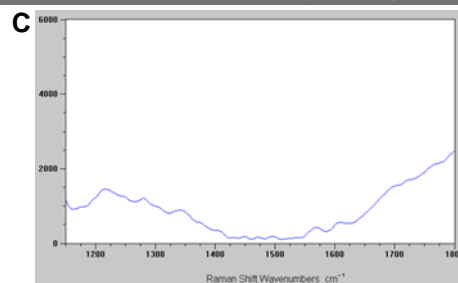
Amostra LK25 (Média)



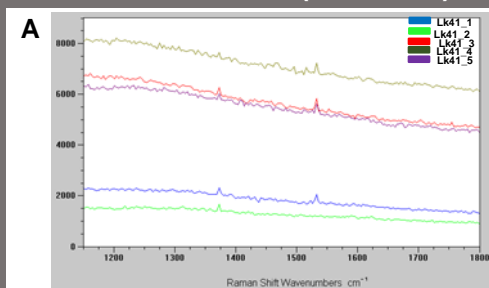
Amostra LK41 (5 ensaios)



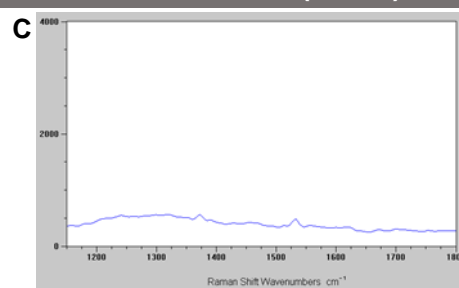
Amostra LK41 (Média)



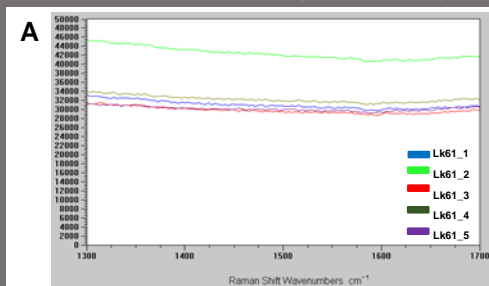
Amostra LK51 (5 ensaios)



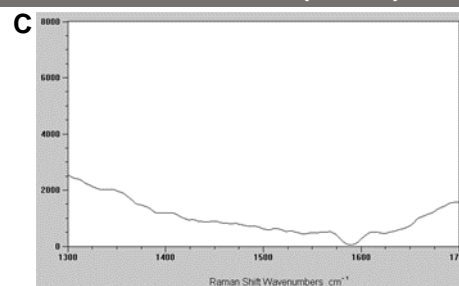
Amostra LK51 (Média)



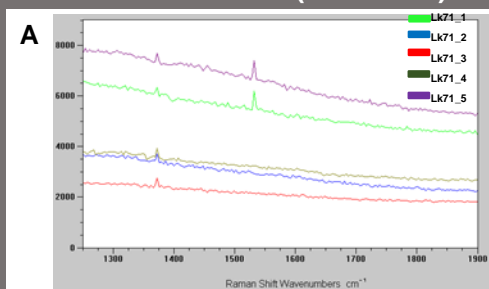
Amostra LK61(5 ensaios)



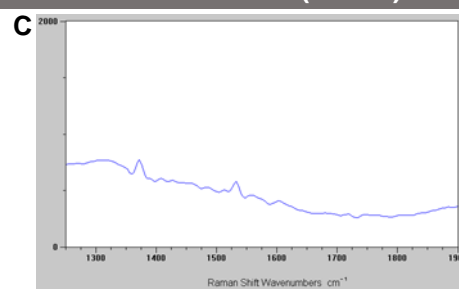
Amostra LK61 (Média)



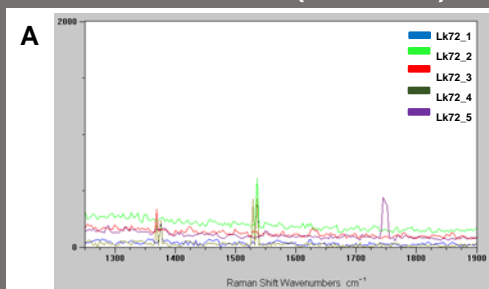
Amostra LK71(5 ensaios)



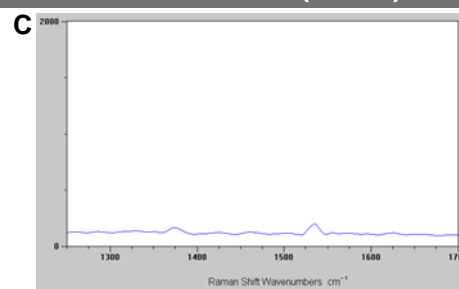
Amostra LK71 (Média)



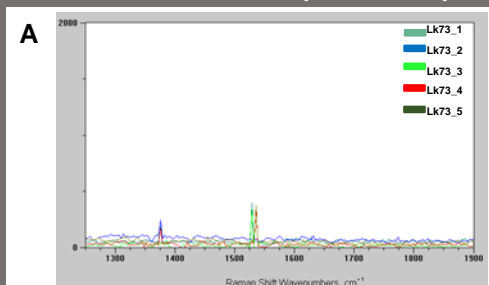
Amostra LK72(5 ensaios)



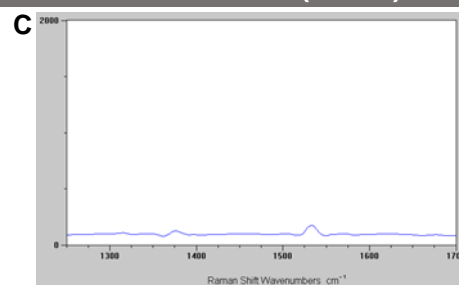
Amostra LK72 (Média)



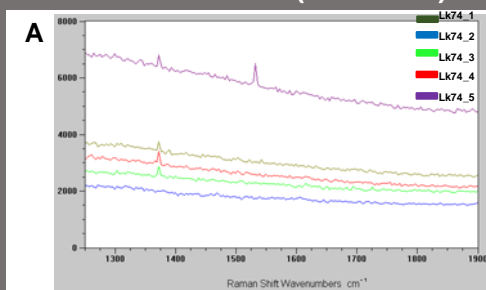
Amostra LK73 (5 ensaios)



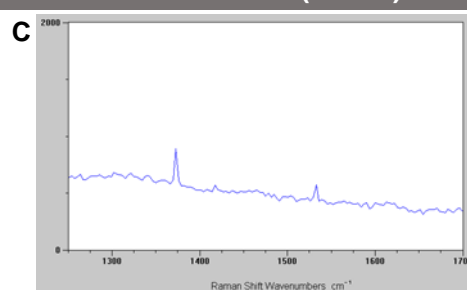
Amostra LK73 (Média)



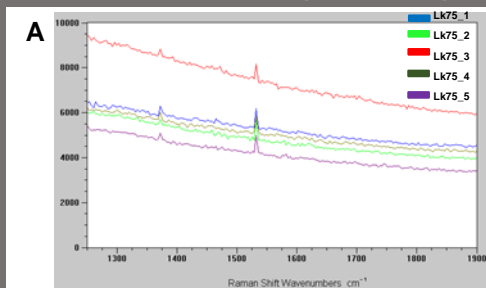
Amostra LK74(5 ensaios)



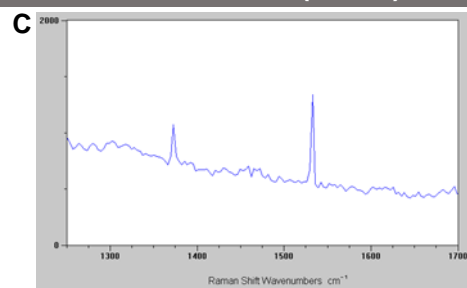
Amostra LK74 (Média)



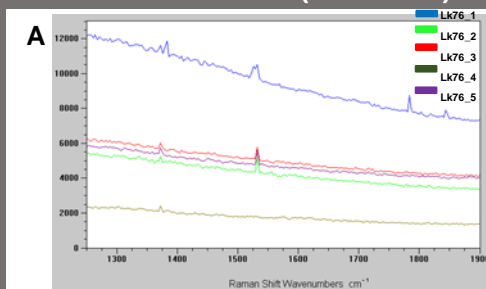
Amostra LK75 (5 ensaios)



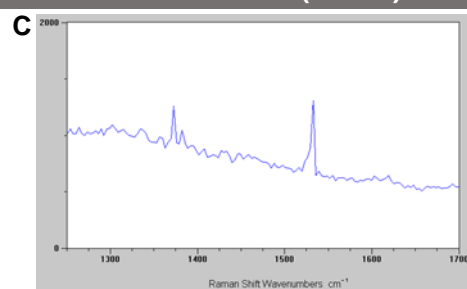
Amostra LK75 (Média)



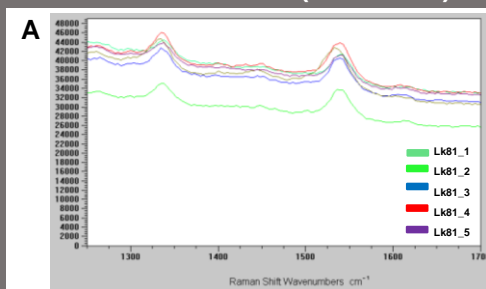
Amostra LK76 (5 ensaios)



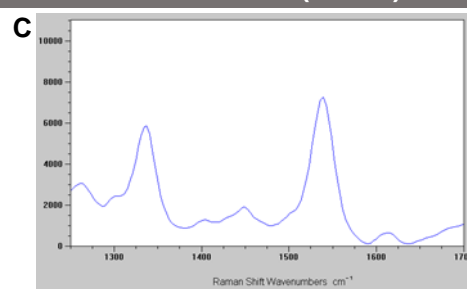
Amostra LK76 (Média)



Amostra LK81 (5 ensaios)



Amostra LK81 (Média)







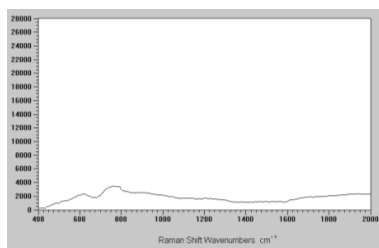
Anexo C: Grupos formados por comparação direta dos espectros

Tabela C.1. Formação dos restantes grupos para as amostras de esferográfica (BK), por comparação direta dos espectros. Para cada grupo encontra-se representado o espectro médio de cada amostra.

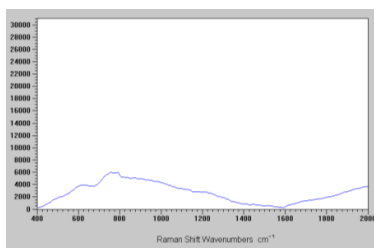


## Esferográficas de Cor Preta – Grupo I

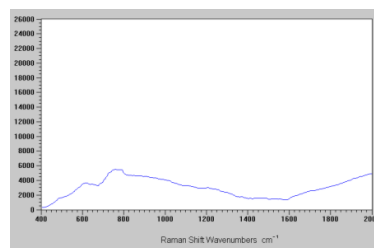
**Amostra BK35**



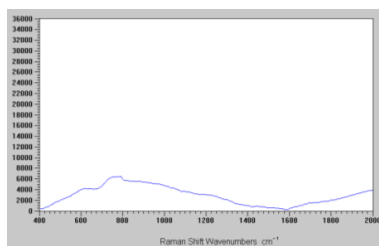
**Amostra BK36**



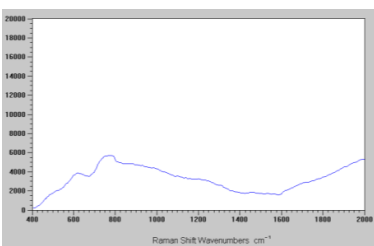
**Amostra BK37**



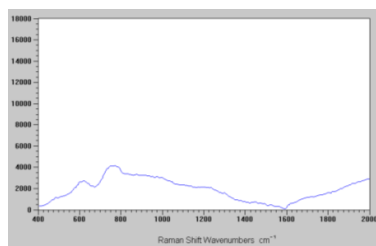
**Amostra BK39**



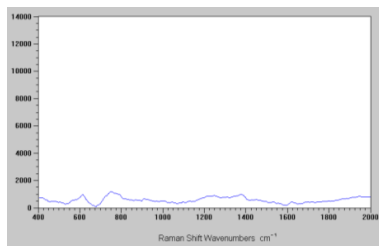
**Amostra BK40**



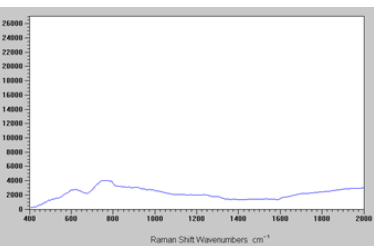
**Amostra BK40 “exposta ao sol”**



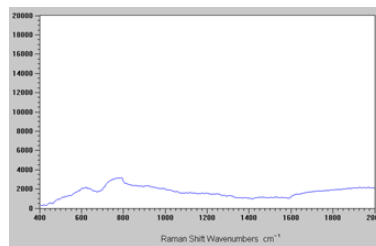
**Amostra BK41**



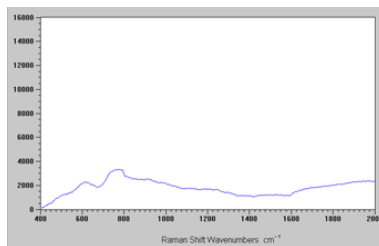
**Amostra BK42**



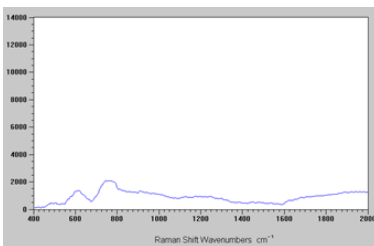
**Amostra BK43**



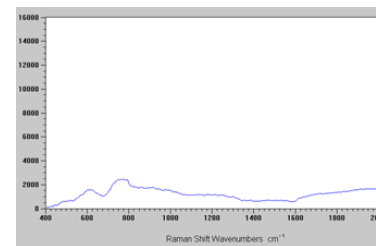
**Amostra BK44**



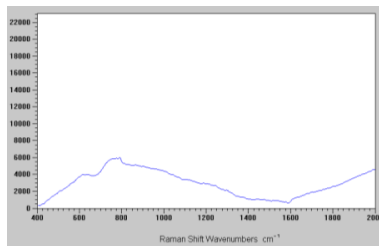
**Amostra BK45**



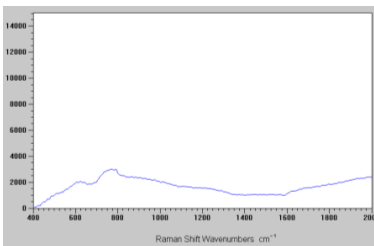
**Amostra BK46**



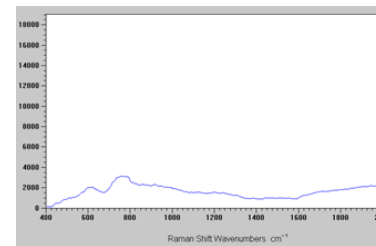
**Amostra BK47**



**Amostra BK71**

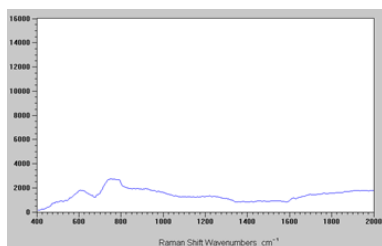


**Amostra BK73**

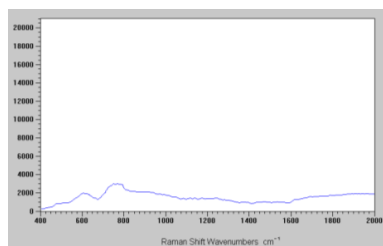


## Esferográficas de Cor Preta – Grupo I

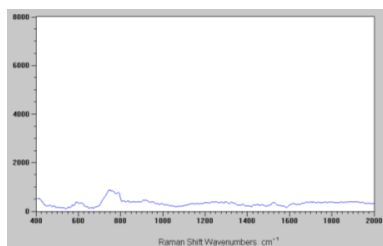
**Amostra BK81**



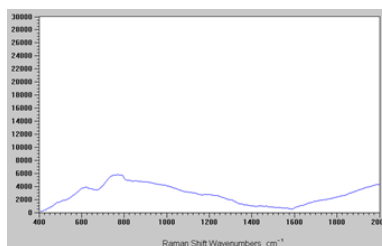
**Amostra BK82**



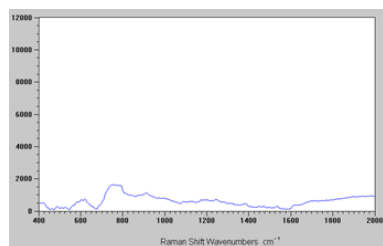
**Amostra BK83**



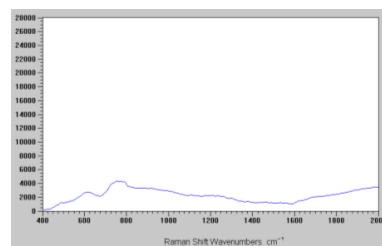
**Amostra BK106**



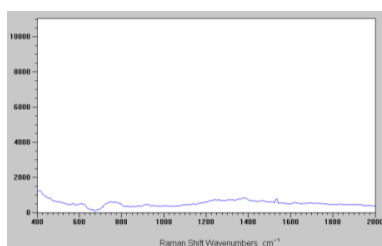
**Amostra BK111**



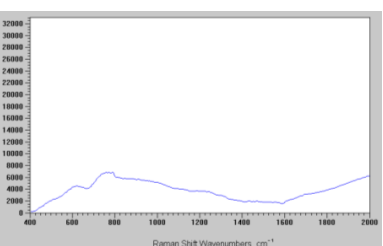
**Amostra BK112**



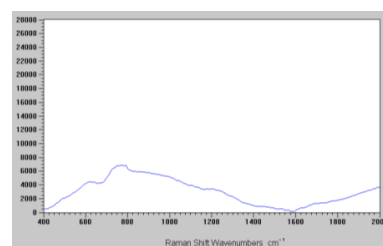
**Amostra BK116**



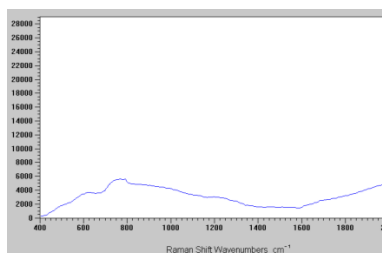
**Amostra BK121**



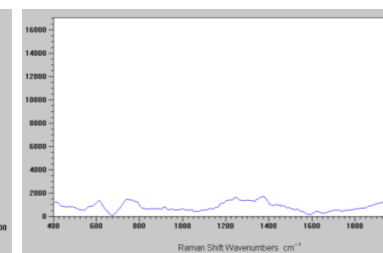
**Amostra BK122**



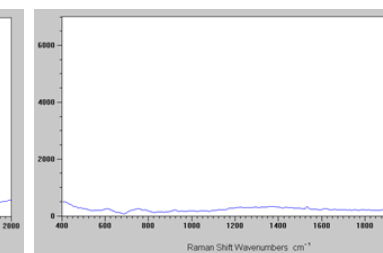
**Amostra BK126**



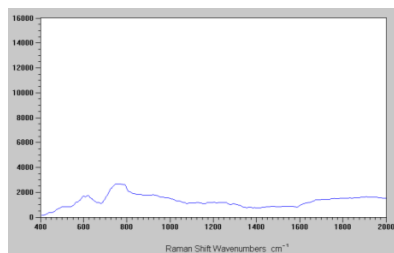
**Amostra BK131**



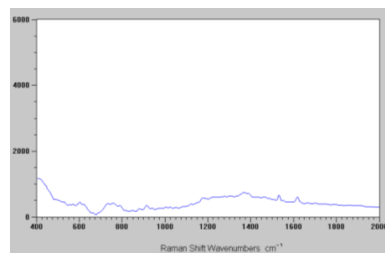
**Amostra BK146**



**Amostra BK151**

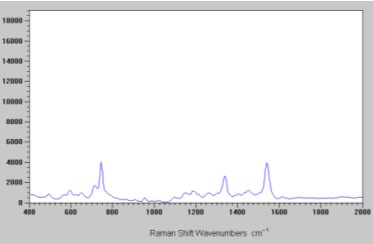


**Amostra BK176**

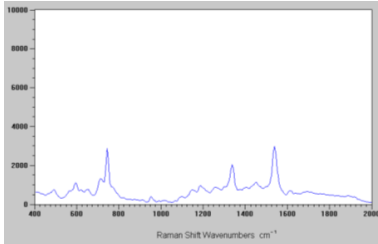


Esferográficas de Cor Preta – **Grupo II**

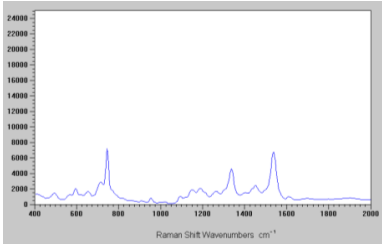
### Amostra BK3



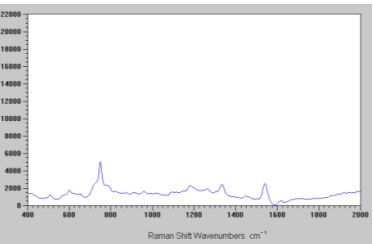
## Amostra BK4



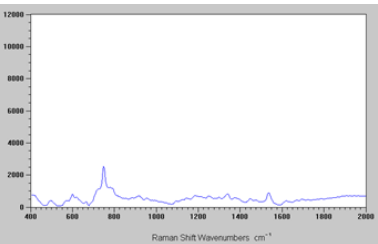
### Amostra BK4 “exposta ao sol”



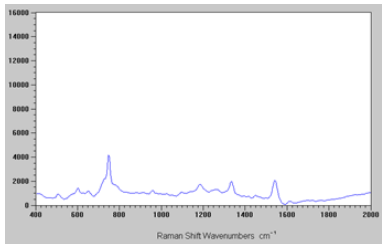
Amostra BK38



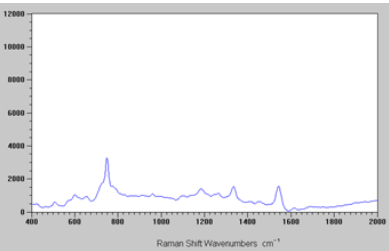
Amostra BK72



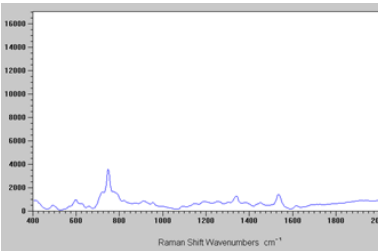
Amostra BK91



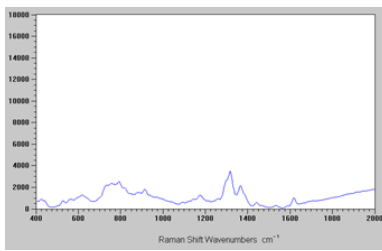
## Amostra BK92



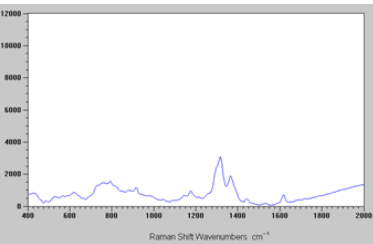
Amostra BK101



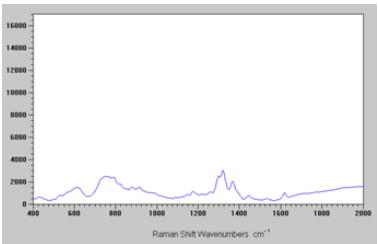
### Amostra BK136



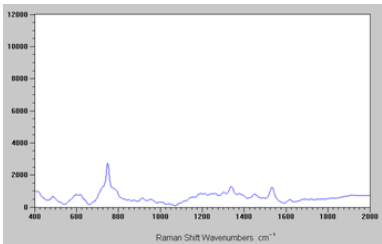
Amostra BK137



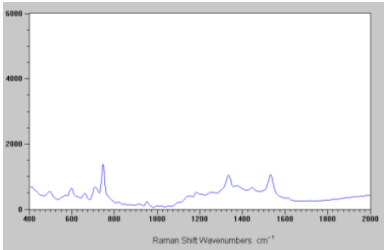
Amostra BK156



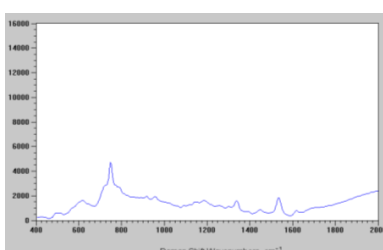
Amostra BK161



Amostra BK166	Amostra BK171
---------------	---------------

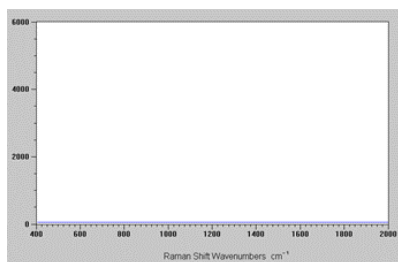


Amostra BK171

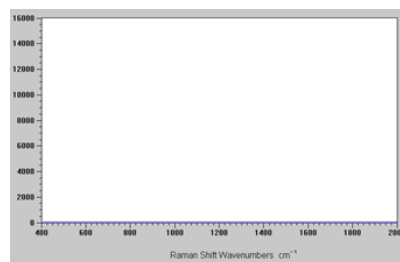


## Esferográficas de Cor Preta – Grupo III

Amostra BK7



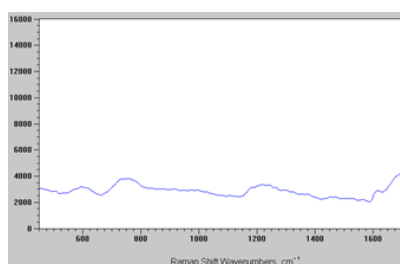
Amostra BK32



**Tabela C.2.** Formação dos restantes grupos para as amostras de tinta líquida de cor azul (LB), por comparação direta dos espetros. Para cada grupo encontra-se representado o espetro médio de cada amostra.

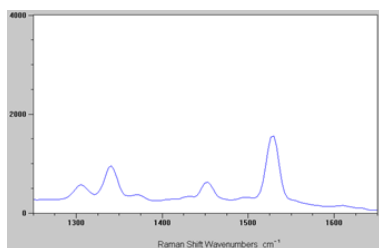
## Tinta Líquida de Cor Azul – Grupo I

Amostra LB51

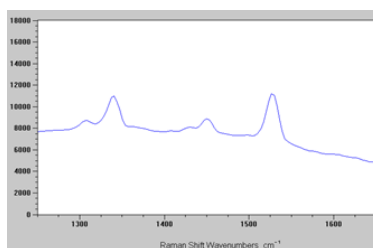


## Tinta Líquida de Cor Azul – Grupo II

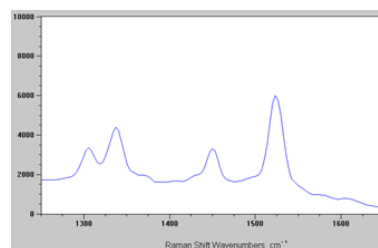
Amostra LB1



Amostra LB11

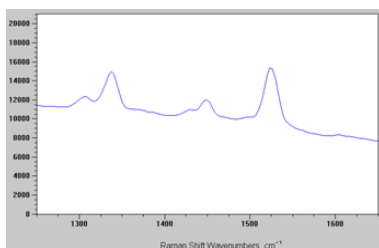


Amostra LB21

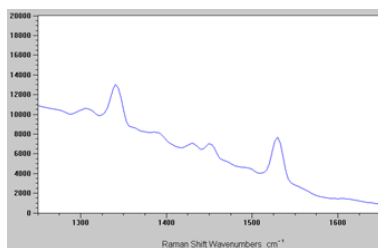


## Tinta Líquida de Cor Azul – Grupo II

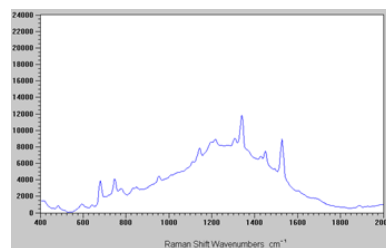
Amostra LB22



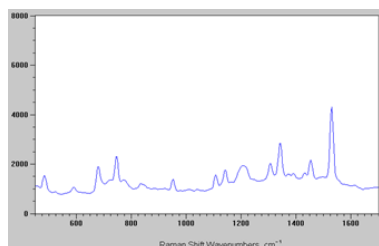
Amostra LB23



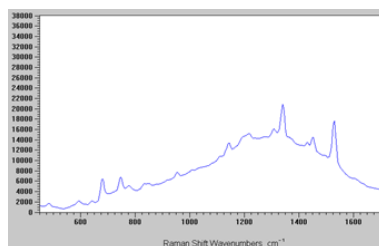
Amostra LB24



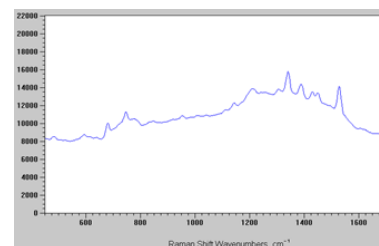
Amostra LB25



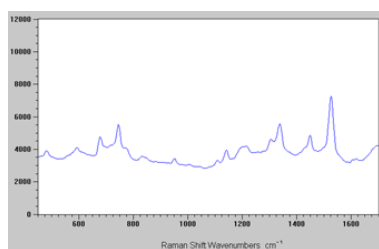
Amostra LB26



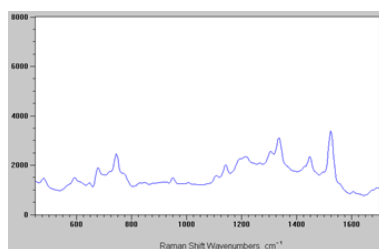
Amostra LB41



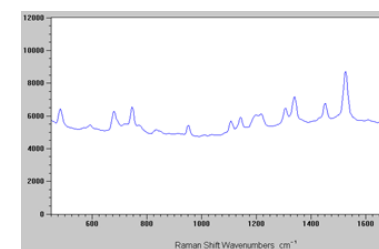
Amostra LB61



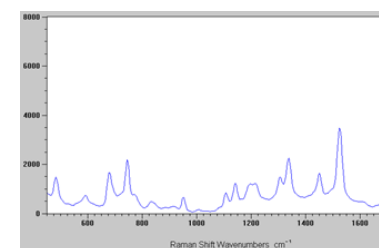
Amostra LB62



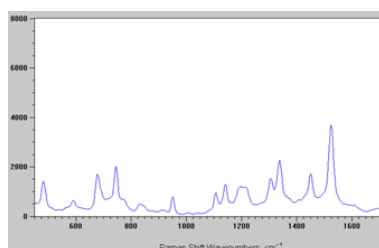
Amostra LB63



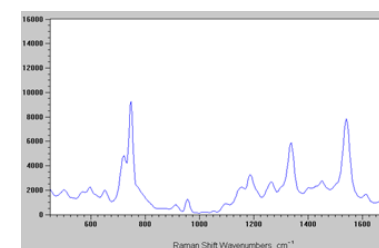
Amostra LB64



Amostra LB65

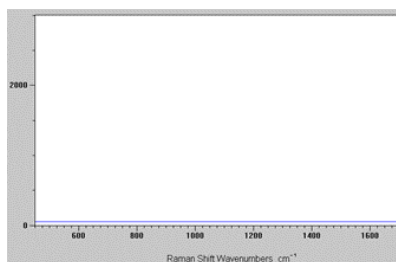


Amostra LB71



## Tinta Líquida de Cor Azul – Grupo III

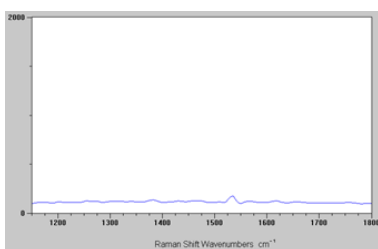
### Amostra LB27



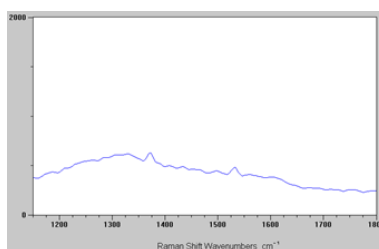
**Tabela C.3.** Formação dos restantes grupos para as amostras de tinta líquida de cor preta (Lk), por comparação direta dos espetros. Para cada grupo encontra-se representado o espetro médio de cada amostra.

## Tinta Líquida de Cor Preta – Grupo I

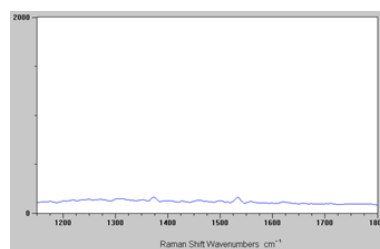
### Amostra LK1



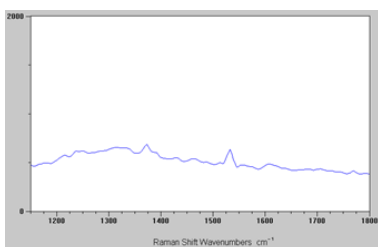
### Amostra LK11



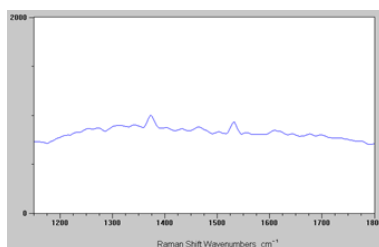
### Amostra LK21



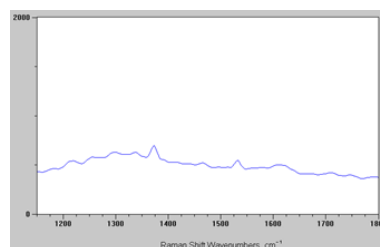
### Amostra LK22



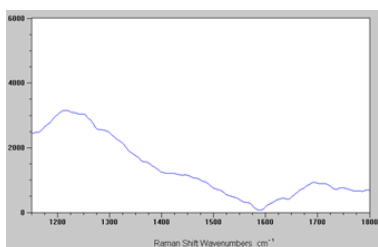
### Amostra LK23



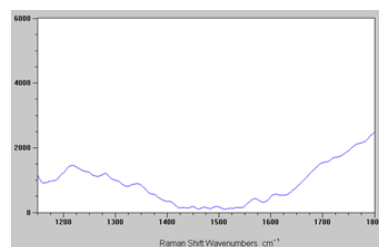
### Amostra LK24



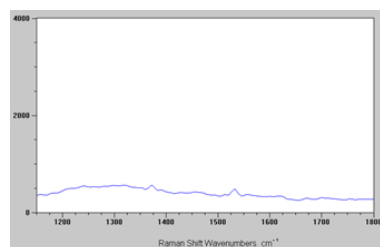
### Amostra LK25



### Amostra LK41

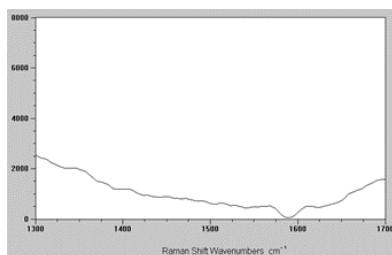


### Amostra LK51

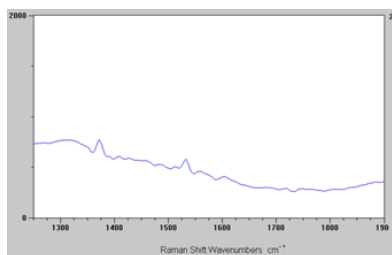


## Tinta Líquida de Cor Preta – Grupo I

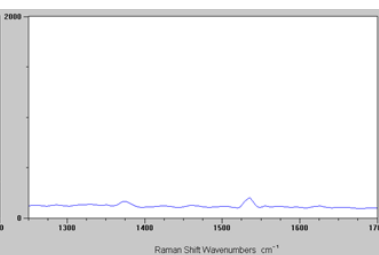
Amostra LK61



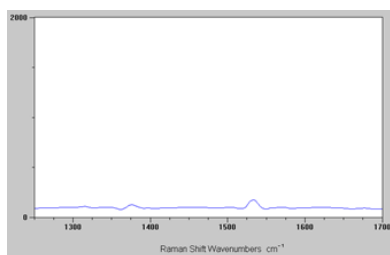
Amostra LK71



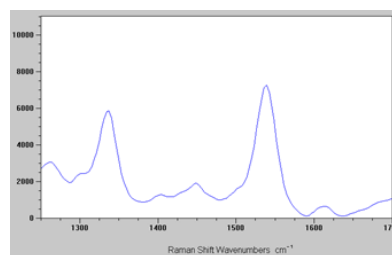
Amostra LK72



Amostra LK73

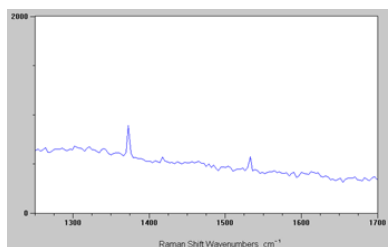


Amostra LK81

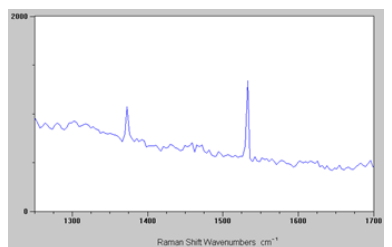


## Tinta Líquida de Cor Preta – Grupo II

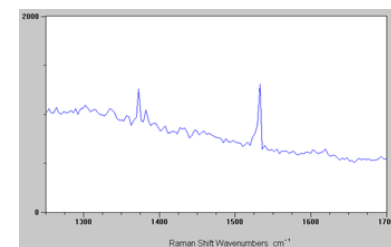
Amostra LK74



Amostra LK75



Amostra LK76





## Anexo D: Variáveis escolhidas para a construção dos dendogramas (HCA).

**Tabela D.1.** Variáveis escolhidas para a construção do dendograma das amostras de esferográfica de cor preta (BK).

Amostra	Marca	Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )	A	B	C	D	E	F	codificação	patamares
BK3	Bic	744 1338 1540	1	0	1	0	1	0	101010	ACE
BK4	Bic	744 1336 1537	1	0	1	0	1	0	101010	ACE
BK4_E	Bic	744 1336 1535	1	0	1	0	1	0	101010	ACE
BK38	Linha Branca	746 1333 1540	1	0	1	0	1	0	101010	ACE
BK72	Pelikan	749 1535	1	0	0	0	1	0	100010	AE
BK91	Mab	749 1333 1540	1	0	1	0	1	0	101010	ACE
BK92	Mab	749 1333 1542	1	0	1	0	1	0	101010	ACE
BK101	PLUS B-2	749 1339 1534	1	0	1	0	1	0	101010	ACE
BK136	Uni Mitsubishi Pencil	1316 1365 1621	0	1	0	1	0	1	10101	BDF
BK137	Uni Mitsubishi Pencil	1316 1363 1618	0	1	0	1	0	1	10101	BDF
BK156	A.G. SPALDING BROS.	1319 1365 1619	0	1	0	1	0	1	10101	BDF
BK161	MONTE LEMA	749 1338 1533	1	0	1	0	1	0	101010	ACE
BK166	AURORA	744 1331 1530	1	0	1	0	1	0	101010	ACE
BK171	Rotring	749 1338 1533	1	0	1	0	1	0	101010	ACE

**Tabela D.2.** Variáveis escolhidas para a construção do dendograma das amostras de tinta líquida de cor azul (LB).

Amostra	Marca	Nº de onda (cm-1)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	Codificação	Patamares
LB64	Uni Mitsubishi Pencil	482, 592, 678, 743, 949, 1104, 1141, 1304, 1335, 1448, 1523	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	1	0	111111100110110	ABCDEFGHIJKMN
LB65	Uni Mitsubishi Pencil	488, 594, 676, 743, 949, 1106, 1141, 1304, 1337, 1448, 1521	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	1	0	111111100110110	ABCDEFGHIJKMN
LB63	Uni Mitsubishi Pencil	484, 594, 680, 745, 951, 1106, 1141, 1306, 1339, 1450, 1525	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	1	0	111111100110110	ABCDEFGHIJKMN
LB25	Linha Branca	489, 678, 747, 951, 1106, 1141, 1200, 1306, 1349, 1452, 1529	1	0	1	1	1	1	1	0	1	1	1	0	1	1	0	101111101110110	ACDEFGIJKMN
LB61	Uni Mitsubishi Pencil	480, 594,, 678,, 743, 949, 1141, 1337, 1448, 1525	1	1	1	1	1	0	1	0	0	0	1	0	1	1	0	111110100010110	ABCDEGKMN
LB62	Uni Mitsubishi Pencil	480, 594, 678, 745, 949, 1141, 1335, 1446, 1523	1	1	1	1	1	0	1	0	0	0	1	0	1	1	0	111110100010110	ABCDEGKMN
LB24	Linha Branca	680, 744, 953, 1142, 1341, 1449, 1525	0	0	1	1	1	0	1	0	0	0	1	0	1	1	0	001110100010110	CDEGKMN
LB26	Linha Branca	680, 747, 1339, 1527	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	001100000010010	CDKN
LB41	Paper Mate	680, 745, 1339, 1387, 1527	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1	0	001100000011010	CDKLN
LB21	Linha Branca	1304, 1337, 1450, 1523	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1	1	0	000000000110110	JKMN
LB22	Linha Branca	1304, 1337, 1459, 1526	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1	1	0	000000000110110	JKMN
LB1	Bic	1305, 1340, 1452, 1528	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1	1	0	000000000110110	JKMN
LB11	Pentel	1305, 1340, 1459, 1526	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1	1	0	000000000110110	JKMN
LB23	Linha Branca	1340, 1528	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	000000000010010	KN
LB71	PARKER	676, 747, 954, 1185, 1306, 1335, 1538	0	0	1	1	1	0	0	1	0	1	1	0	0	0	1	001110010110001	CDEHJKO

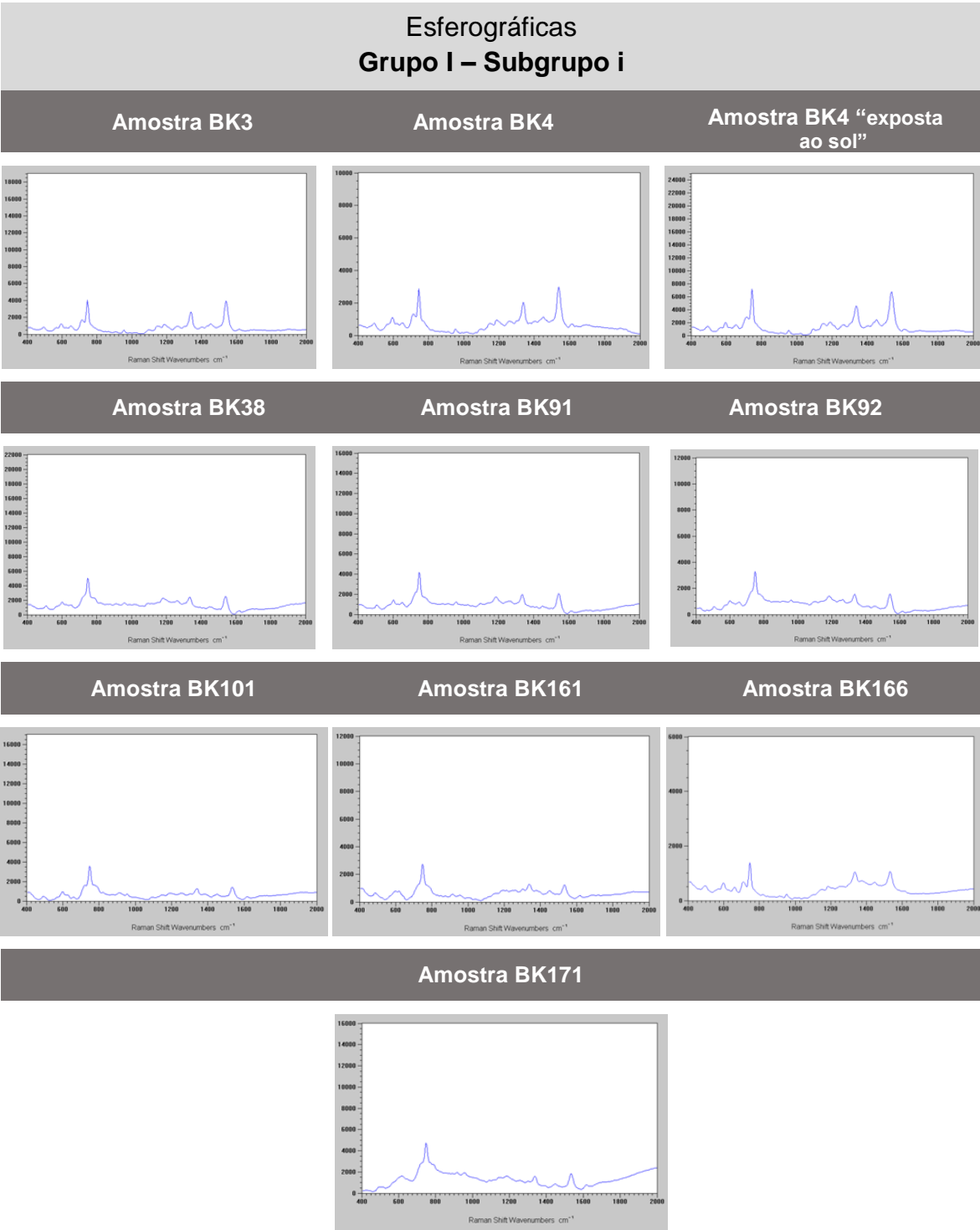
**Tabela D3:** Variáveis escolhidas para a construção do dendograma das amostras de tinta líquida de cor preta (LK).

Amostra	Marca	Nº de onda (cm-1)	A	B	C	D	Codificação	Patamares
LK1	BIC	1532	0	0	1	0	00 1 0	C
LK11	Pentel	1372,1532	0	1	1	0	01 10	BC
LK21	Linha Branca	1374,153	0	1	1	0	01 10	BC
LK22	Linha Branca	1371,1533	0	1	1	0	01 10	BC
LK23	Linha Branca	1371,1532	0	1	1	0	01 10	BC
LK24	Linha Branca	1371,1532	0	1	1	0	01 10	BC
LK51	ZEBRA	1372,153	0	1	1	0	01 10	BC
LK71	Uni Mitsubishi Pencil	1371,1532	0	1	1	0	01 10	BC
LK72	Uni Mitsubishi Pencil	1372,1534,1747	0	1	1	1	01 11	BCD
LK73	Uni Mitsubishi Pencil	1375,1533	0	1	1	0	01 10	BC
LK74	Uni Mitsubishi Pencil	1372,1532	0	1	1	0	01 10	BC
LK75	Uni Mitsubishi Pencil	1372,1532	0	1	1	0	01 10	BC
LK76	Uni Mitsubishi Pencil	1372,1532	0	1	1	0	01 10	BC
LK81	PARKER	1336,1538	1	0	1	0	10 10	AC



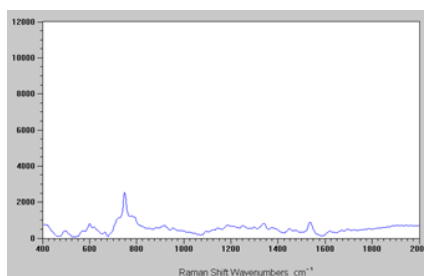
**Anexo E:** Grupos formados por análise de agrupamento hierárquico (HCA).

**Tabela E.1.** Formação dos grupos para as amostras de esferográfica (BK), por HCA. Para cada grupo encontra-se representado o espectro médio de cada amostra.



## Esferográficas Grupo I – Subgrupo ii

Amostra BK72

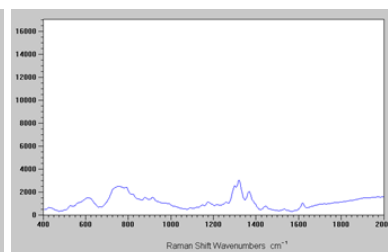
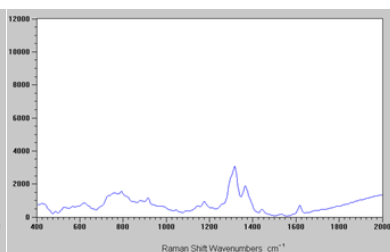
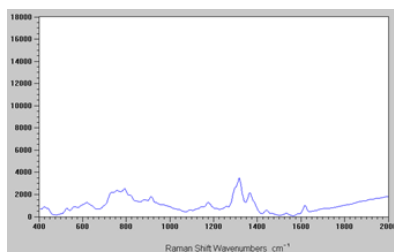


## Esferográficas Grupo II

Amostra BK136

Amostra BK137

Amostra BK156



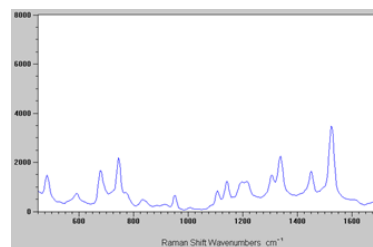
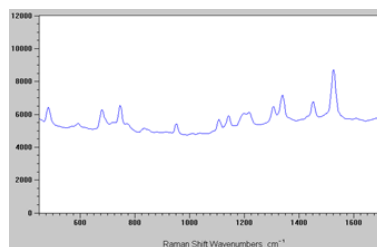
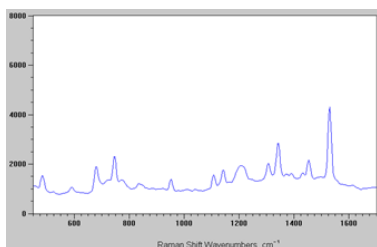
**Tabela E.2.** Formação dos grupos para as amostras de tinta líquida de cor azul (LB), por HCA. Para cada grupo encontra-se representado o espectro médio de cada amostra.

## Tinta Líquida de cor Azul Grupo I – Subgrupo i

Amostra LB25

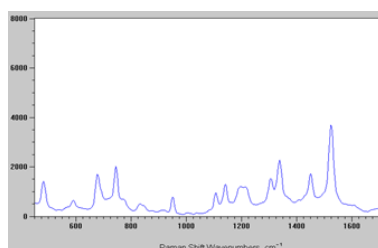
Amostra LB63

Amostra LB64



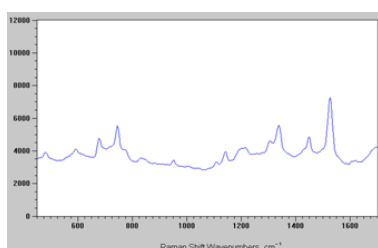
Tinta Líquida de cor Azul  
**Grupo I – Subgrupo i**

Amostra LB65

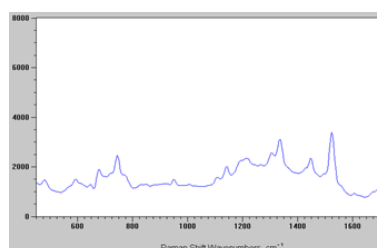


Tinta Líquida de cor Azul  
**Grupo I – Subgrupo ii**

Amostra LB61

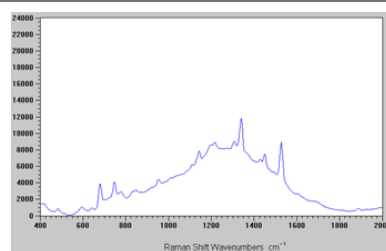


Amostra LB62



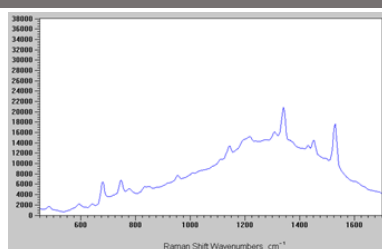
Tinta Líquida de cor Azul  
**Grupo I – Subgrupo iii**

Amostra LB24

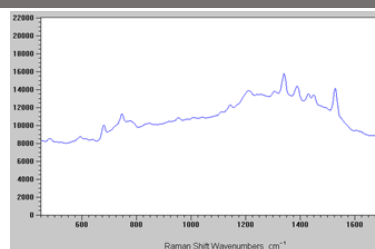


Tinta Líquida de cor Azul  
**Grupo II – Subgrupo i**

Amostra LB26

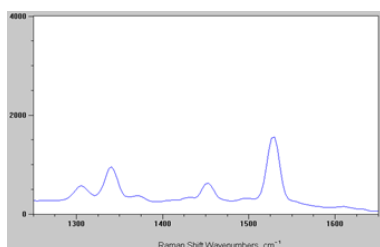


Amostra LB41

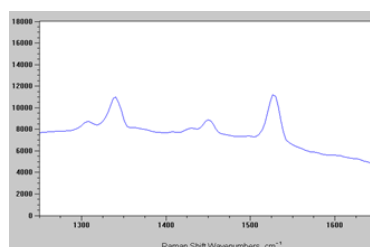


Tinta Líquida de cor Azul  
**Grupo II – Subgrupo ii**

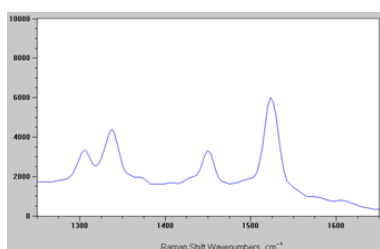
Amostra LB1



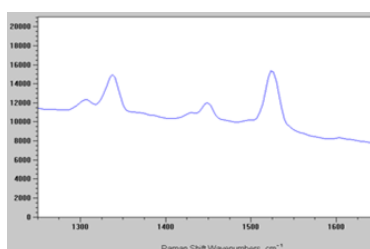
Amostra LB11



Amostra LB21

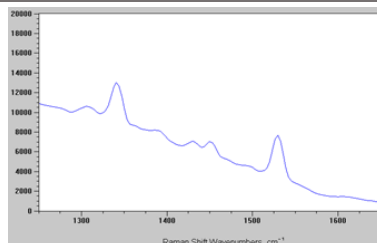


Amostra LB22



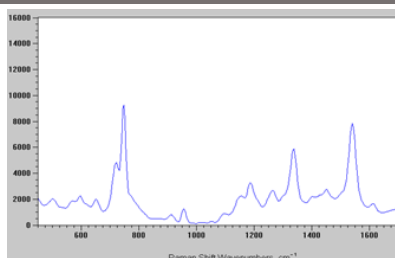
Tinta Líquida de cor Azul  
**Grupo II – Subgrupo iii**

Amostra LB23



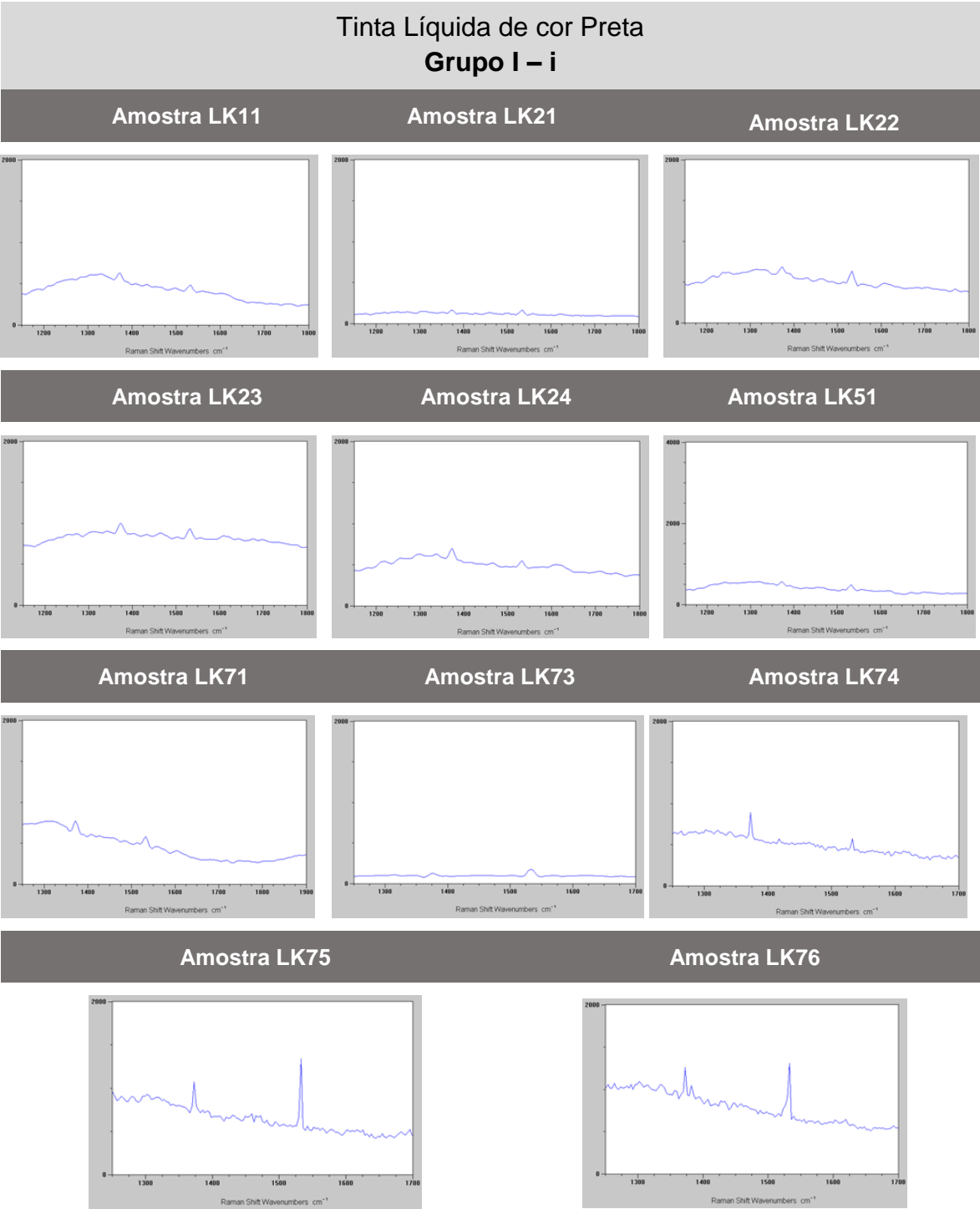
Tinta Líquida de cor Azul  
**Grupo III**

Amostra LB71





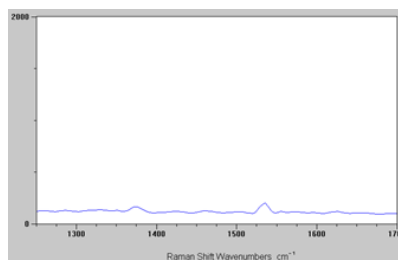
**Tabela E.3.** Formação dos grupos para as amostras de tinta líquida de cor preta (LK), por HCA. Para cada grupo encontra-se representado o espectro médio de cada amostra.



Tinta Líquida de cor Preta

**Grupo I - ii**

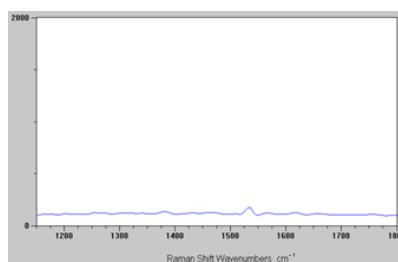
Amostra LK72



Tinta Líquida de cor Preta

**Grupo II**

Amostra LK1



Tinta Líquida de cor Preta

**Grupo III**

Amostra LK81

